

Feldemissionsuntersuchungen über die Wechselwirkung von Gasen mit Iridiumoberflächen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Klaus Klapper
aus München

1978

Feldemissionsuntersuchungen über die Wechselwirkung von Gasen mit Iridiumoberflächen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Klaus Klapper

aus München

1978

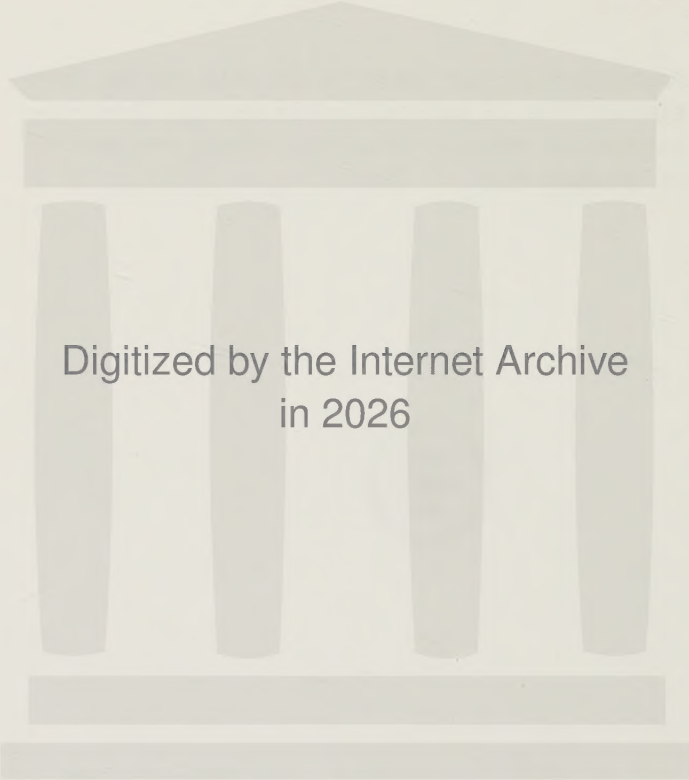


Berichterstatter: 1. Prof.Dr.G.Ertl
2. Doz.Dr. J.Küppers

Tag der mündlichen Prüfung: 24.2.1978

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1974 bis Februar 1978 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter der Leitung von Prof.Dr. G.Ertl durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.G.Ertl, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse am Fortgang der Experimente und für wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern unserer Gruppe für wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Insbesondere danke ich Herrn Dr. H.F.Kempin, der mich in die Theorie und Praxis der Feldemission einarbeitete, und Herrn Dr. G.Doyen für die Diskussion über die spektroskopischen Ergebnisse.

Den Mitarbeitern im Elektronik-Labor und in der feinmechanischen Werkstatt bin ich für die gute Zusammenarbeit dankbar.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einführung	1
2. Feldionenmikroskopie	
2.1 Einleitung	3
2.2 Theoretische Grundlagen	
2.2.1 Felddesorption und Feldverdampfung	5
2.2.2 Feldionisation	9
2.2.3 Bildinterpretation	12
2.2.4 Vergrößerung und Auflösungsvermögen	15
2.3 Experiment	
2.3.1 Versuchsaufbau	18
2.3.2 Herstellung der Spitzen	21
2.3.3 FIM-Aufnahmen	22
2.4 Ergebnisse	24
3. Feldelektronenmikroskopie	
3.1 Einleitung	28
3.2 Theoretische Grundlagen	
3.2.1 Das Fowler-Nordheim-Modell	30
3.2.2 Einschränkungen der FN-Theorie	33
3.2.3 Das Fowler-Nordheim-Diagramm	35
3.2.4 Die Auswertung des FN-Diagramms	38
3.2.5 Der Abbildungsmechanismus und die Bild- interpretation im FEM	40
3.3 Experiment	
3.3.1 Versuchsaufbau	45
3.3.2 Reinigung der Iridiumspitzen	45
3.3.3 Durchführung der Messungen	46

3.4 Ergebnisse

3.4.1 Interpretation der FEM-Bilder	49
3.4.2 Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption	52
3.4.3 Desorptionsversuche	57
3.4.4 Änderung des präexponentiellen Faktors bei Adsorption	59
3.4.5 Die Größe der emittierenden Fläche	60
3.4.6 Koadsorptionsversuche	61

4. Feldelektronenenergieverteilung

4.1 Einleitung	72
4.2 Theoretische Grundlagen	
4.2.1 Die Gesamtenergieverteilung	75
4.2.2 Die reale Feldelektronenenergieverteilung	78
4.2.3 Der Einfluß der Bandstruktur	82
4.2.4 Der Einfluß von Oberflächenzuständen	86
4.2.5 Einflüsse des Adsorbats auf die Feld- elektronenenergieverteilung	89
4.2.6 Weitere Effekte in der Resonanztunnelung	93
4.3 Experiment	
4.3.1 Grundlagen der experimentellen Feld- elektronenenergieanalyse	97
4.3.2 Der ^{127}O -Analysator	98
4.3.3 Die Spitzenhalterung	103
4.3.4 Durchlässigkeit und Auflösungsvermögen	106
4.3.5 Durchführung der Messungen	112
4.3.6 Auswertung der Ergebnisse	116
4.4 Ergebnisse	
4.4.1 Die (111)-Fläche von Iridium	122
4.4.2 Die (100)-Fläche von Iridium	138
4.4.3 Die (110)-Fläche von Iridium	151

	Seite
5. Zusammenfassung	161
6. Anhang	
6.1 Auswertung von Fowler-Nordheim-Diagrammen	167
6.2 Detaillierte Zeichnungen zum 127° -Analysator	169
7. Literaturverzeichnis	175

1. Einführung

Bei vielen chemischen Reaktionen im Bereich der organischen und anorganischen Chemie -besonders bei denen, die im großtechnischen Maßstab genutzt werden- spielt die heterogene Katalyse eine wesentliche Rolle. Als Katalysatoren werden oft die Übergangsmetalle und ihre Verbindungen benutzt; unter ihnen zeichnen sich die Platinmetalle, zu denen das Iridium gehört, durch hohe katalytische Aktivität aus.

Die Elementarschritte im Ablauf katalytischer Reaktionen sind wegen ihres großen theoretischen und praktischen Interesses Gegenstand umfangreicher, aktueller Forschungsaktivitäten geworden. Hier stellt die Feldemission ein wichtiges Mittel zur Untersuchung solcher Vorgänge dar und ergänzt damit andere Methoden wie z.B. die Auger und Photoelektronenspektroskopie, die Beugung niederenergetischer Elektronen und die thermische Desorptionsspektroskopie.

Das Feldelektronenmikroskop wurde 1937 von E.W.Müller entwickelt, der auch später das Feldionenmikroskop erfand. Dabei wird an eine feine Metallspitze ein hohes elektrisches Feld angelegt, auf Grund dessen Elektronen das Metall über einen Tunnelprozeß verlassen bzw. Heliumatome in der Nähe der Spitze ionisiert werden. Die abbildenden Teilchen verlassen radial die Metallspitze und erzeugen auf einem Leuchtschirm ein kristallographisches Bild von ihrer Oberfläche. Informationen erhält man über die Betrachtung solcher Bilder und insbesondere durch die Untersuchung des Elektronenstromes.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Feldionenmikroskopie dazu benutzt, um die verschieden indizierten Flächen auf einer Iridiumspitze zu identifizieren. Man erhält eine bis in den atomaren Bereich gehende Auflösung.

Um die Wechselwirkung von einfachen Gasen (H_2 , O_2 , CO , NH_3)

mit den verschiedenen Iridiumflächen zu studieren, ist die Austrittsarbeit ein erster wichtiger Parameter. Qualitative Hinweise über ihre Änderung erhält man durch die Betrachtung der Feldemissionsbilder (einer hohen Austrittsarbeit entspricht ein geringer Emissionsstrom und damit ein dunkler Bildbereich), während die genaueren Ergebnisse die separate Untersuchung des Emissionsstromes von den einzelnen Flächen mit Hilfe der "probe-hole"-Technik liefert. Die Größe der Austrittsarbeit gibt Aufschlüsse über den Dipolcharakter des Adsorbats und ihre Verfolgung in Abhängigkeit von der Temperatur läßt auf die Adsorptionsenergie schließen.

Weiterhin wurden in diesem Teil der Arbeit die Koadsorption von H_2/O_2 , CO/O_2 und CO/H_2 auf Iridiumoberflächen untersucht. Die Ergebnisse geben einen Hinweis auf den katalytischen Mechanismus und die Reaktivität.

Die Verwendung der Feldemission als spektroskopische Methode wurde im letzten Teil durch die Entwicklung eines dispersiven Energieanalysators ermöglicht. Er gestattet es, die Einflüsse von Bandstrukturen auf die reine und belegte Oberfläche zu studieren und -was für die Chemisorption am interessantesten ist- diskrete Zustände in der Adsorbat-Metall-Bindung nachzuweisen.

Im folgenden werden jeweils die theoretischen Grundlagen dargestellt und die Meßmethoden beschrieben, die unabdingbar mit der Ultrahochvakuumtechnik verknüpft sind, wenn man mit definierten Oberflächen arbeiten will. Daran schließen sich die Untersuchungsergebnisse an, die im Zusammenhang mit den schon bekannten Daten aus der Literatur diskutiert werden.

2. Feldionenmikroskopie

2.1 Einleitung

Eine direkte Betrachtung der atomaren Strukturen von Festkörperoberflächen ist mit Hilfe des Feldionenmikroskops^{1,2)} möglich, welches eine genügende Auflösung und Vergrößerung besitzt.

Das Feldionenmikroskop (FIM) wurde 1955 von E.W.Müller nach seiner Entdeckung des Feldelektronenmikroskops (FEM) entwickelt. Dabei wird in einer Vakuumröhre ein angeätzter Draht (Spitzenradius $r = 100-1000 \text{ \AA}$) gegenüber einem Leuchtschirm angebracht. Die Röhre wird mit Helium bis zu einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ Torr gefüllt -also soweit, daß gerade noch keine Gasentladung stattfindet- und an die Spitze eine positive Spannung von einigen kV angelegt. Der Leuchtschirm bleibt geerdet. Wenn das elektrische Feld einen kritischen Wert übersteigt (ca. $3-5 \text{ V/\AA}$), werden die Helium-

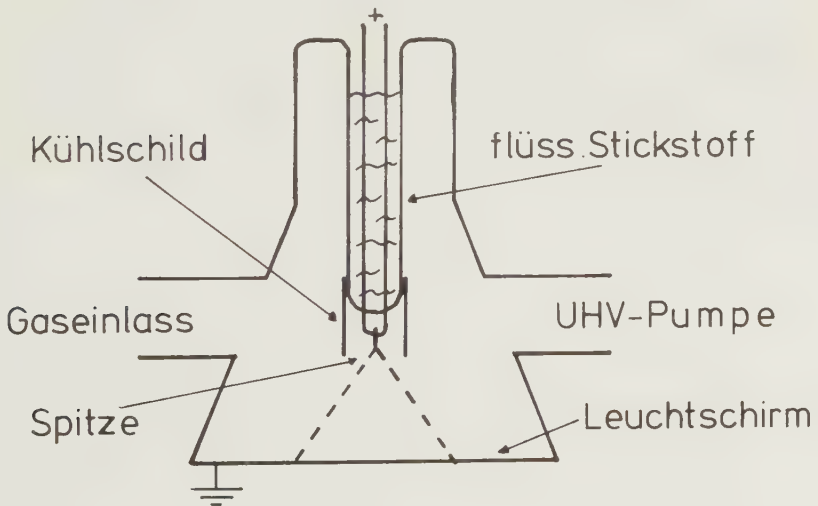


Abb. 2.1 Schematische Darstellung eines Feldionenmikroskops

atome an den Punkten größerer Feldstärke (z.B. hervortretende Atome an Netzebenen) ionisiert. Die Ionen fliegen radial zum Leuchtschirm und erzeugen ein Bild der Spitzenoberfläche. In erster Näherung kann man das Bild als stereographische Projektion einer Halbkugel ansehen.

Die Auflösung eines FIM hängt entscheidend von der Masse der zur Abbildung benutzten Gasatome und ihrer lateralen Geschwindigkeitsverteilung ab. Letztere wird sehr gering gehalten, wenn die Spitze mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird: die Gasatome können sich der Spitzentemperatur akkomodieren bevor sie ionisiert werden. Wegen der gegenüber Elektronen größeren Masse und der hohen Spannung sind die Beugungseffekte um etwa den Faktor 100 geringer als bei herkömmlichen Elektronenmikroskopen. Auf diese Weise kann man Netzebenen, Gitterfehler, Cluster und sogar einzelne Atome abbilden.

Bevor man ein Feldionenbild erzeugen kann, stellt sich jedoch im Experiment das Problem, die Metallspitze nach dem Ätzen zu reinigen und zu glätten. Dies ist durch die Felddesorption und Feldverdampfung möglich, bei der Fremdatome oder ganze Atomlagen des Spitzenmaterials entfernt werden.

2.2 Theoretische Grundlagen

2.2.1 Felddesorption und Feldverdampfung

Regelt man die positive Spannung an einer Spitze langsam im kV-Bereich hoch, setzt zunächst die Felddesorption ein, bei der adsorbierte Moleküle als Ionen die Spitze verlassen. Das folgende Bild beschreibt die Potentialverhältnisse für ein Adsorbat mit steigender Feldstärke³⁾:

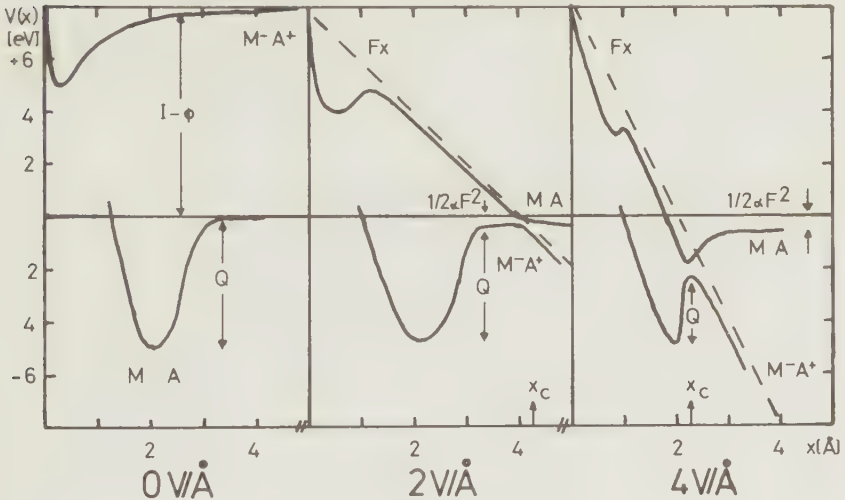


Abb. 2.2 Potentialkurven für ein neutrales und ionisches Adsorptiv auf einer Metalloberfläche

Bei Vorliegen einer echten Chemisorption liegen die Potentialkurven für das neutrale (MA) und ionisierte Adsorbat (M^+A^-) so weit auseinander, daß sich die rechten Äste der Kurven nicht schneiden. Ihr Abstand entspricht der Ionisierungsenergie I vermindert um die Austrittsarbeit ϕ . Zur Desorption muß also der volle Beitrag der Adsorptionswärme Q z.B. durch Erhitzen aufgebracht werden. Legt man ein schwaches Feld (Fx) von ca. 2 V/Å an, so

ändert sich das Potential für das neutrale Adsorbat nur wenig: es senkt sich leicht ab auf Grund der Polarisationsenergie $1/2 \alpha F^2$. Dagegen fällt das Potential des Ions stark ab und in einer gewissen Entfernung von der Metalloberfläche tritt Überschneidung der beiden Potentialkurven auf. Der Betrag von Q hat sich kaum geändert, jedoch kann im Ort x_c Feldionisation auftreten. Ist das angelegte Feld so hoch, daß x_c in den anziehenden Bereich des Atompotentials gelangt ($4 \text{ V/\AA}$), erniedrigt sich der Potentialwall so weit, daß eine Schwingungsanregung durch den Stoß von Gasteilchen genügt, um Felddesorption hervorzurufen. Der Potentialwall ist jetzt genügend schmal, daß ein Elektron hindurchtunneln kann; die desorbierenden Teilchen verlassen also als Ionen die Spitze.

Legt man an die Metallspitze ein solch starkes Feld an, daß die Bindungskräfte der Metallatome überwunden werden, tritt Feldverdampfung ein. Besonders an den rauen Stellen der Spitze werden positive Metallionen losgerissen und man erhält die sogenannte "feldverdampfte Endform". Für sie ist charakteristisch, daß auch die Flächen mit hohen Miller-Indizes stark vertreten sind.

Liegt kein äußeres Feld an der Spitze, beträgt die Desorptionsenergie für ein positives Ion:

$$Q_0 = E_s + I_n - n\phi \quad \begin{array}{l} E_s: \text{Sublimationsenergie} \\ I_n: \text{Ionisierungsenergie} \end{array} \quad (2.1)$$

Sie erniedrigt sich in Anwesenheit eines positiven Feldes um dessen Potential (Fex_m) und das Potential der Bildkraft ($n^2 e^2 / 4x_m$):

$$Q = Q_0 - nFex_m - \frac{n^2 e^2}{4\epsilon_m} \quad (2.2)$$

Der Abstand x_m bezeichnet das Maximum der Potentialbarriere, den sogenannten "Schottky-Sattel".

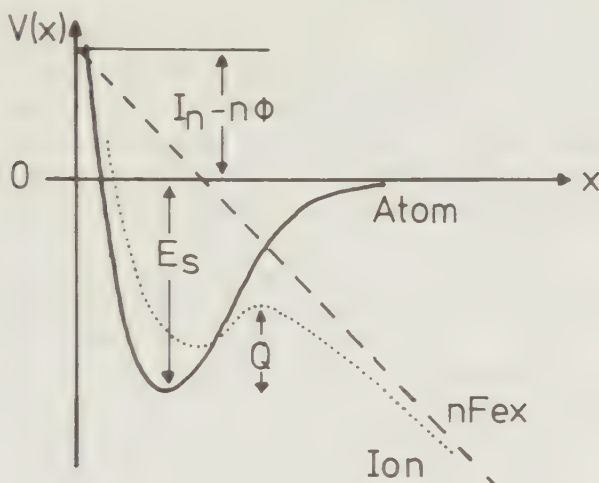


Abb. 2.3 Die Potentialkurven für den Fall, daß die Feldverdampfung nach der Ionisation stattfindet

In dieser Abbildung wird angenommen, daß die Ionisierung vor der eigentlichen Feldverdampfung stattfindet. Gewiß ist es zu einfach, sich vorzustellen, daß die Desorptionsenergie durch thermische Aktivierung aufgebracht wird; denn Gomer und Swanson⁴⁾ haben berechnet, daß $Q \approx 0,1$ eV und die Potentialbreite ca. $1 \text{ \AA}$ beträgt. Deshalb muß zumindest bei tiefen Temperaturen ein Tunnelprozeß stattfinden, da bei 100 K $kT \approx 0,01$ eV beträgt.

Auf weitere Theorien, welche die Ionisierung im Augenblick der Feldverdampfung annehmen, oder diesen Prozeß rein quantenmechanisch behandeln, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Setzt man in Gl. 2.2 die Werte für Iridium mit $E_s = 6,5$ eV, $\Phi = 5,0$ eV, $x_m = 1,27$ Å (Atomradius) und $I_1 = 9,0$ eV erhält man für die Feldverdampfung von Ir^+ die notwendige Feldstärke von etwa 6 V/Å. Es ergibt sich das zunächst überraschende Ergebnis, daß für die Feldverdampfung von Ir^{++} nur 5 V/Å notwendig sind; d.h. also, daß der Einfluß der Bildkraft und des Feldpotentials bei zweiwertigen Ionen die wesentlich höhere Ionisierungsenergie kompensiert. In massenspektrometrischen Untersuchungen werden deshalb im wesentlichen zwei- und dreiwertige Ionen gefunden⁵⁾.

Die Verfahren der Felddesorption und Feldverdampfung stellen ein gutes Mittel zur Erzeugung von sauberen und glatten Oberflächen dar. Zugleich sind sie jedoch die kritischen Punkte bei der Spitzenpräparation, da bei den üblichen Feldstärken von 5 V/Å an der Spitze Zugkräfte von ca. $5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² auftreten (bezogen auf eine Entfernung von 5000 Å von der Spitzenfront). Diese enormen Kräfte führen häufig zum Bruch des Materials -dieser tritt meist am Schenkel auf, da sich vorn ein Einkristall befindet- und nur Metalle mit hoher Bindungsenergie widerstehen dieser Beanspruchung.

Nur erwähnt seien das "atom-probe"-FIM⁶⁾ und seine Weiterentwicklung, das Feld-Desorptions-Spektrometer⁷⁾. Mit ihrer Hilfe können Adsorptive und feldverdampfte Ionen in einem Flugzeit-Massenspektrometer nachgewiesen und dem FIM-Bild zugeordnet werden.

2.2.2 Feldionisation

Dreht man nach der Präparation der Spitze durch Feldverdampfung die Spannung um etwa 10% zurück ("best image voltage"), erhält man ein Feldionenbild. Im FIM wird die Metallspitze durch positive Ionen (meist He, H) abgebildet.

Trifft ein Gasteilchen auf eine Metallspitze, an der ein hohes positives Feld liegt, so wird seine Geschwindigkeit gegenüber dem nach der kinetischen Gastheorie zu erwartenden Wert erhöht: es wird durch das elektrische Feld polarisiert und erhält eine 10 - 100 mal höhere Energie. Bei dem Stoß gibt es Energie an das Metallgitter ab und macht auf Grund der Dipolanziehung eine Serie von Sprüngen mit abnehmender Amplitude auf der Metalloberfläche; dabei verweilt es zunehmend länger in dem Bereich endlicher Ionisierungswahrscheinlichkeit (sie beträgt ca. 10^{-9} Ereignisse pro Durchgang).

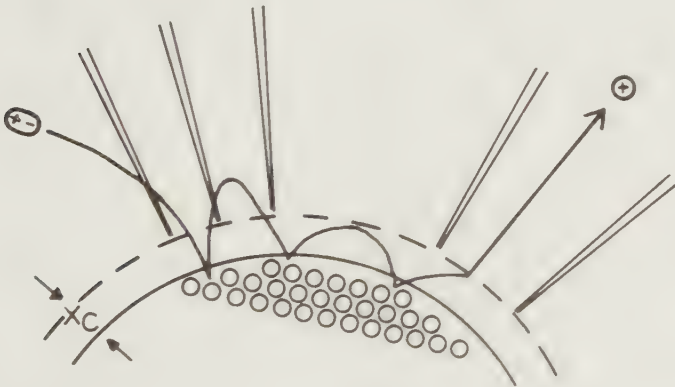


Abb. 2.4 Der Abbildungsprozeß im FIM

Wenn sich das Gasatom genügend an die Spitzentemperatur -sie wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt- akkomodiert hat, kann es ein Elektron durch einen Tunnelprozeß verlieren und fliegt als Ion radial von der Spitze zum Leuchtschirm. Dies wird bevorzugt an hervortretenden Metallatomen mit größerer Feldstärke geschehen - dagegen sieht das Heliumatom kaum das Potential eines Metallatoms im Inneren einer Netzebene, da die Ionisierung immer in einem gewissen Abstand erfolgt, bei dem das wellenförmige Potential eingeebnet erscheint.

Der Vorgang der Ionisation kann folgendermaßen erklärt werden:

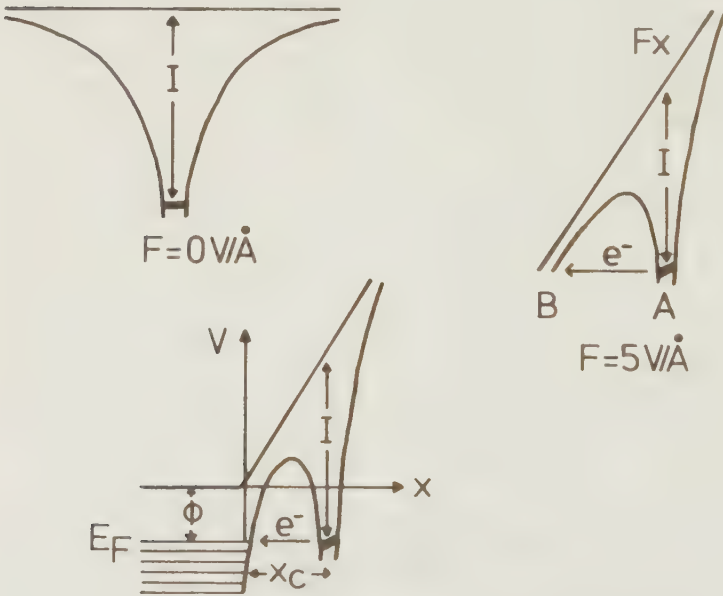


Abb. 2.5 Potentialdiagramm eines Elektrons während der Feldionisation

Durch ein äußeres Feld wird der Potentialwall für ein

Elektron eines Heliumatoms einseitig erniedrigt; das Elektron kann das Atom durch einen Tunnelprozeß $A \rightarrow B$ verlassen. In der Nähe eines Leiters erhöht sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit bei gleichem Feld, weil die Potentialbreite auf Grund der Bildkraft geringer wird. Unterhalb eines kritischen Abstandes x_c wird der Tunnelprozeß jedoch erschwert, weil dann die Energie des Elektrons wesentlich unter die des Fermi-niveaus sinkt. Dort sind keine unbesetzten Energieniveaus vorhanden, die das tunnelnde Elektron aufnehmen könnten.

Eine genaue quantitative Beschreibung der Feldionisation wird in Lit. 1,2 gegeben. Den kritischen Abstand für die Ionisation kann man unter der Annahme abschätzen, daß x_c ein Gasatom und eine Metalloberfläche so voneinander trennt, daß die Elektronenenergie mit der Fermienergie zusammenfällt:

$$\phi = I - Fex_c - \frac{e^2}{4x_c} \quad \begin{array}{l} I: \text{Ionisierungspotential} \\ \text{des Gasatoms} \end{array} \quad (2.3)$$

Unter Vernachlässigung der relativ kleinen Bildkraft erhält man:

$$x_c = \frac{I - \phi}{Fe} \quad (2.4)$$

Für Helium gelten die typischen Werte:

$$I = 24,5 \text{ eV}, F = 4,5 \text{ V/\AA}, \phi = 4,5 \text{ eV} \longrightarrow x_c = 4,5 \text{ \AA}$$

Aus früheren Messungen der Energieverteilung von feldionisierten Atomen (Halbwertsbreite ca. 0,8 eV) schätzte E.W.Müller die Breite der Ionisierungszone auf etwa 0,2 Å. Es zeigte sich jedoch bei dem Einsatz besserer Analysatoren⁸⁾

daß diese Energieverteilung eine Feinstruktur besitzt. Die Heliumionen werden schon weit vor dem kritischen Abstand und damit bis etwa 4 eV über dem Fermi-niveau produziert. Wie oben beschrieben verläßt das Elektron durch einen Tunnelprozeß das Heliumatom und muß in unbesetzte Zustände des Metalls eindringen, wobei eine Resonanz mit diesen Zuständen auftreten kann. Deshalb ist es also mit der Feldionenenergieanalyse möglich, unbesetzte Zustände über dem Fermi-niveau von Metallen zu untersuchen.

Der Feldionenstrom von der Spitze liegt in der Größenordnung von 10^{-10} A. Er erhöht sich, wie nach der kinetischen Gastheorie zu erwarten, mit tieferen Temperaturen, liegt aber absolut gesehen 10 - 100 mal höher als nach ihren Vorhersagen. Dieser Effekt ist auf eine Erhöhung des lokalen Heliumdrucks auf Grund der Polarisierung und auf die Wirkung des Kühlschildes zurückzuführen.

2.2.3 Bildinterpretation

Die Bilder, welche man im FIM erhält, ähneln einer stereographischen Projektion der Spitzenoberfläche. Wegen ihrer geringen Größe liegt die Spitze im allgemeinen als Einkristall vor und ist somit in definierter Weise aus verschiedenen indizierten Metallflächen aufgebaut.

Durch den Vorgang der Spitzenätzung und Feldverdampfung wird der Einkristall zu einer Halbkugel geformt, die an ihrer Oberfläche verschiedene ringförmige Netzebenen zeigt. Im Gegensatz zu makroskopischen Einkristallen sind dort üblicherweise auch die höher indizierten Flächen vorhanden. In der Praxis ist das Projektionszentrum meist bekannt, weil man von fein gezogenen Drähten ausgeht, in denen sich die Kristallite parallel zueinander ausrichten.

Die Abbildung 2.6 zeigt das Kugelhaufenmodell eines kubisch flächenzentrierten Metalls in der 100-Richtung (es ist die

Projektion, die man normalerweise bei Iridiumspitzen erhält), dessen Ecken und Kanten das zunächst abstrakt erscheinende Bild im FIM auf Grund ihrer höheren Feldstärke ergeben.

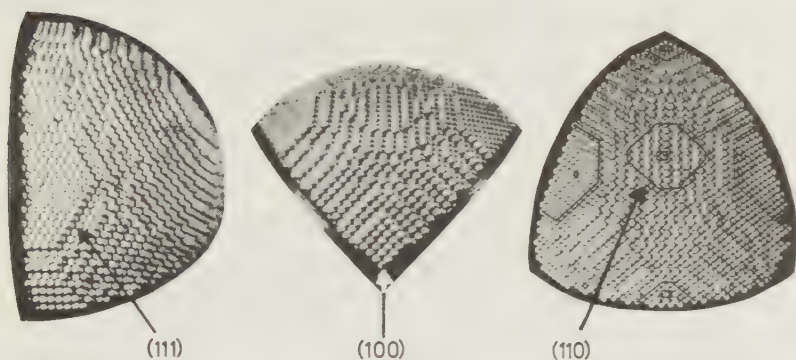


Abb. 2.6 Modell von der abgerundeten Spitze eines fcc-Kristalls

Dieses Modell zeigt zugleich Abweichungen von der idealisierten Abbildung einer Halbkugel: die Netzebenenringe sind keine Kreise, da die Spitzenfront keine ideale Kugel darstellt; weiterhin erscheinen diese als Polygone, da es energetisch günstiger ist, wenig ausgeprägte an Stelle von vielen nicht markanten Eckatomen zu bilden.

Eine weitere Einschränkung liegt in der nichtradialen Feldstärkeverteilung. Man hat nämlich bei der Projektion einer Spitze zu berücksichtigen, daß der Spitzenradius lokal verschieden ist (auf Grund unterschiedlicher Abtragung in der Feldverdampfung) und das Feld wesentlich durch den Schenkel der Spitze gestört wird.

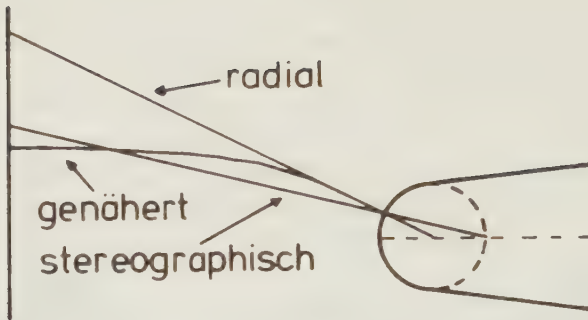


Abb. 2.7 Die Projektionsmöglichkeiten für ein Feldionenbild

Die obige Abbildung zeigt verschiedene Projektionsmöglichkeiten, von denen die Näherungslösung die genaueste ist - sie berücksichtigt den unterschiedlichen lokalen Radius und leichte Abweichungen von der geradlinigen Ausbreitung des Ionenstrahls - jedoch stellt die stereographische Projektion einen guten Kompromiß dar und ist am praktikabelsten.

In der Abbildung 2.8 ist diese Projektion für ein fcc-Gitter in der (100)-Orientierung dargestellt, wie sie normalerweise für Iridiumspitzen auftritt. Die Stärke der Punkte gibt die zu erwartende Größe der Flächen an.

So bestehend ein Feldionenbild auf den Beobachter wirkt, ist es jedoch aus den oben genannten Gründen nur schwer möglich, diesem quantitative Aussagen über Gitterparameter zu entnehmen. Im Zentrum des Bildes ist die Abbildung noch am genauesten und deshalb geht man auch von diesem Pol aus, um ein noch unbekanntes Bild zu identifizieren (hier empfiehlt sich die Deduktionsmethode d.h. man berechnet für ein Gitter mit gegebener Orientierung

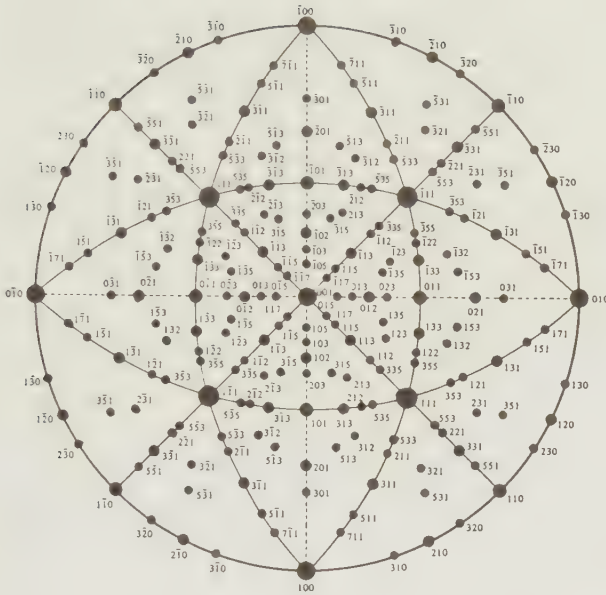


Abb. 2.8 Die stereographische Projektion eines fcc-Gitters in (100)-Orientierung

das Projektionsbild und vergleicht es mit der Aufnahme im FIM).

2.2.4 Vergrößerung und Auflösungsvermögen

Unter der vereinfachenden Annahme einer radialen Projektion erhält man mit einem Spitzenradius von $r_t = 10^{-5}$ cm und einem Abstand Schirm-Spitze von $r_s = 10$ cm eine Vergrößerung im Bereich von

$$M = r_s / r_t = 10^6 \quad (2.5)$$

Dieses Verhältnis gilt für die Feldionen- und ebenso für Feldelektronenmikroskopie. Jedoch muß man beachten, daß die tatsächliche Vergrößerung noch durch Unregelmäßigkeiten der Spitzenoberfläche und durch die nichtradiale Ausbreitung der Feldlinien in der Nähe des Spitzenschenkels beeinflußt wird.

Den tatsächlichen Spitzenradius kann man im Elektronenrastermikroskop erkennen. H.F.Kempin ⁹⁾ schätzte ihn aus dem bekannten Winkel zwischen verschiedenen indizierten Flächen und der Zahl der Netzebenen in einer FIM-Aufnahme ab. Er bestätigte bei den von uns benutzten Spitzen die allgemeine Regel, daß der Radius im Pol der Spitze wesentlich größer ist als am Rand (ca. 50%).

In der Feldionenmikroskopie spielt der effektive Spitzenradius eine Rolle, wenn die Feldstärke absolut bestimmt werden soll, wie es z.B. bei der Berechnung von Zugspannungen oder der Projektion notwendig ist. Sie ergibt sich aus der Beziehung:

$$F(r_t) = \frac{V}{k \cdot r_t} \quad (2.6)$$

die leicht aus der Gleichung für einen Kugelkondensator ¹⁰⁾ abgeleitet werden kann:

$$F(r_i) = \frac{V}{r_i^2 (1/r_i - 1/r_a)} \quad \begin{array}{ll} V: & \text{Spannung} \\ r_i: & \text{innere Kugel} \\ r_a: & \text{äußere Kugel} \end{array} \quad (2.7)$$

Gibt man V in $[V]$ und r in $[Å]$ an, so hat k ungefähr den Wert 5. Aus der Gleichung 2.6 ersieht man die Bedeutung der feinen Spitzen, die notwendig sind, um hohe Feld-

stärken mit Spannungen von wenigen kV zu erhalten.

Das Auflösungsvermögen ist in der Feldionenmikroskopie als der Abstand von zwei Objekten auf einer Spitze definiert, welche auf dem Leuchtschirm gerade noch zwei Bilder erzeugen. Es wird dadurch begrenzt, daß die abbildenden Teilchen eine endliche Ausdehnung besitzen und -als wichtigster Faktor- eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur radialen Ausbreitungsrichtung auf Grund folgender Ursachen haben:

- Für Elektronen (FEM) gilt die Fermi-Dirac-Statistik und für Heliumatome (FIM) die Einstein-Bose- (bzw. im Grenzfall die Maxwell-Boltzmann-) Statistik nach der diese Teilchen eine Geschwindigkeitskomponente tangential zur Ausbreitungsrichtung besitzen.
- Die Impulsunschärfe eines Teilchens auf Grund der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation.

Das FIM zeigt wegen der größeren Masse der Helumionen und der höheren Spannung eine kleinere Unschärfe im Ort und kaum Beugungserscheinungen. Entscheidend ist aber, daß durch Abkühlung die laterale Geschwindigkeitskomponente von Bosonen stark verringert werden kann.

Die Grenze des Auflösungsvermögens liegt für das FEM bei etwa 20 Å und kann im FIM bei guter Kühlung um den Faktor 10 verbessert werden.

2.3 Experiment

2.3.1 Versuchsaufbau

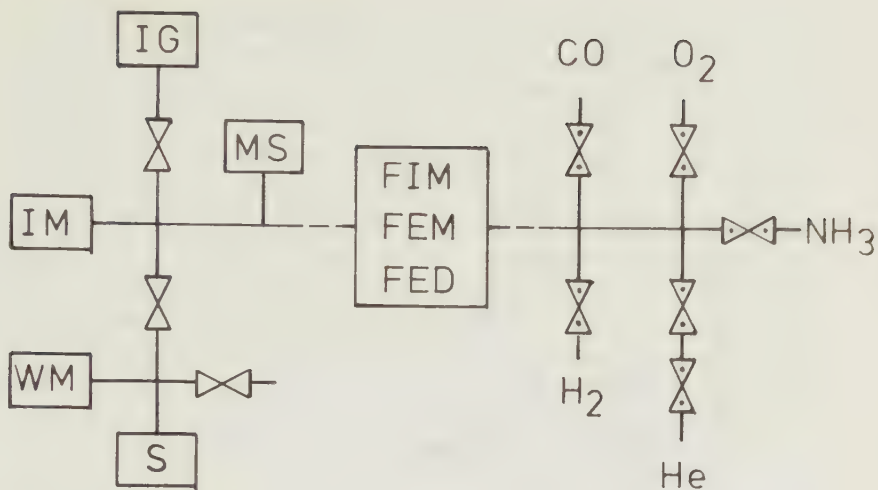
Die im folgenden beschriebene Ultrahochvakuumapparatur (UHV) diente sowohl für die Feldionen- wie auch die Feldelektronenmikroskopie. Somit war es nicht notwendig, die Spitzen nach der Präparation und Identifizierung im FIM für die Feldemissionsuntersuchungen umzubauen. Die Bestandteile des Systems entsprechen dem heute üblichen Standard und werden deshalb nicht gesondert beschrieben.

Für die UHV-Apparatur aus Edelstahl (Abb. 2.9) diente als Vorpumpe eine mit flüssigen Stickstoff gekühlte Sorptionspumpe, welche das zum Starten der Ionengetterpumpe erforderliche Vorvakuum von ca. 10^{-3} Torr erzeugt. Die Ionengetterpumpe erreichte als Hauptpumpe in diesem System ein Ultrahochvakuum bis in den oberen 10^{-10} Torr-Bereich. Beide Pumpen konnten durch UHV-Ventile von der Kammer abgesperrt werden. Weil insbesondere für die Messungen an reinem Iridium ein besseres Vakuum notwendig ist (bei einem Druck von 10^{-9} Torr ist eine saubere Oberfläche nach etwa 10 Min. vollständig belegt), wurde noch zusätzlich eine Titan-sublimationspumpe angebaut. Man erhitzt die Titandrähte ca. 1 Min. auf helle Weißglut und gelangt dann in den oberen 10^{-11} Torr-Bereich.

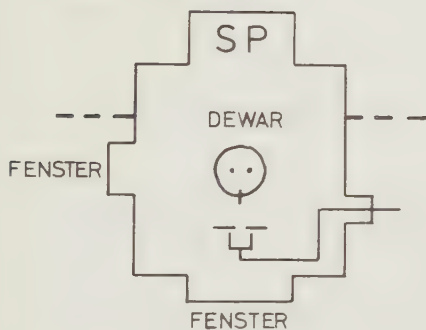
Der Druck wurde mit einem Ionisationsmanometer gemessen, welches noch bei Drücken von 10^{-11} Torr eingesetzt werden kann.

Die Gase wurden über fein dosierbare Leckventile in die Apparatur eingelassen und waren von höchster Reinheit (99,999%). Dem Heliumventil wurde ein Quarzglasventil vorgeschaltet, um den Druckabfall am Leckventil zu verringern.

Die Zusammensetzung des Restgases wurde mit einem Quadrupol-

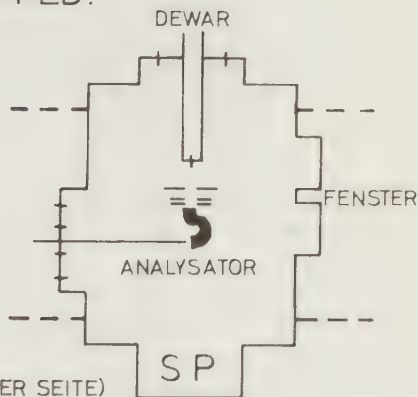


FIM, FEM:



(VON OBEN)

FED:



(VON DER SEITE)

IG: IONENGETTERPUMPE

S: SORPTIONSPUMPE

MS: MASSENSPEKTROMETER

IM: IONISATIONSMANOMETER

WM: WÄRMELEITMANOM.

SP: SUBLIMATIONS-PUMPE



ABSPERRVENTIL



DOSIERVENTIL

Abb. 2.9 Übersicht über die UHV-Apparatur

Massenspektrometer bestimmt: es bestand überwiegend aus H_2 , He und CH_4 . Die gesamte Apparatur konnte bis max. $250^\circ C$ ausgeheizt werden.

Die Mikroskopröhre, wie sie in Abb. 2.10 dargestellt ist, befindet sich im Inneren der UHV-Kammer und kann sowohl für die Feldionen- als auch für die Feldelektronenmikroskopie eingesetzt werden.

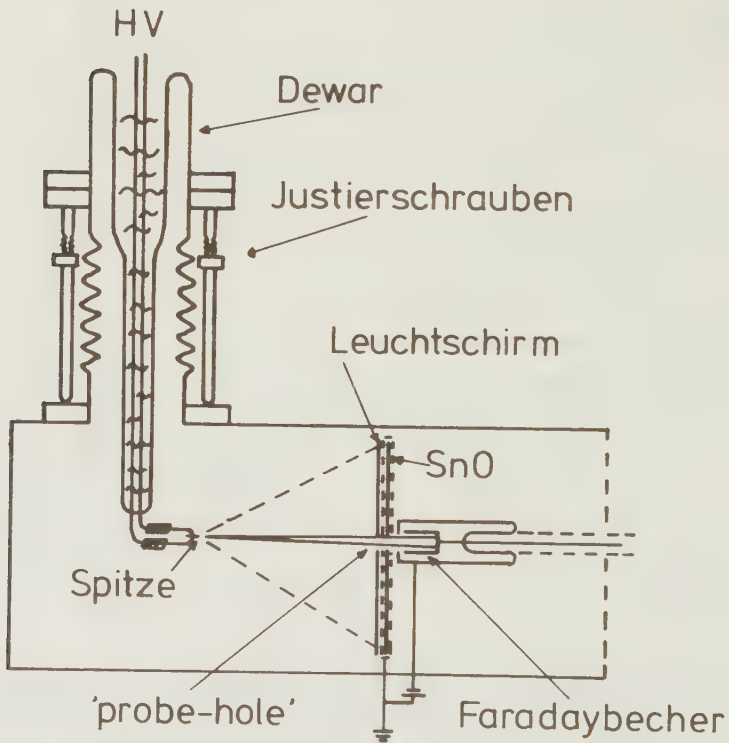


Abb. 2.10 Aufbau der Mikroskopröhre

Die Spitze ist auf einem U-förmigen Haltedraht aus Wolfram (0,15 mm) angepunktet, der sich in die spiralig gedrehten Enden zweier Molybdändrähte (0,8 mm) hineinschieben läßt. Eine Halterung aus Kupfer hat sich nicht bewährt, weil sie bei höheren Spannungen Leuchtentladungen zeigte.

Zur Abkühlung der Spitze bei der Feldionenmikroskopie wurden die Molybdändrähte durch ein Dewargefäß geführt. Diese kann nach vollständiger Austrocknung vorsichtig mit flüssigem Stickstoff eingekühlt werden. Die Temperatur wurde über Eisen-Konstantan-Thermoelementdrähte (0,05 mm) in der Nähe der Spitze am Haltedraht bestimmt; bei Verwendung eines Kühlschildes aus Aluminium um die Spitze erreichten wir ca. 100 K.

Der Leuchtschirm ist ca. 6 cm von der Spitze entfernt. Er wurde aus einer planaren Glasscheibe gefertigt, durch eine aufgedampfte SnO-Schicht elektrisch leitend gemacht und mit einem Leuchtpigment aus Mn-dotiertem Zn_2SiO_4 bedeckt. Die Verfahren hierzu sind ausführlich in Lit. 11 beschrieben worden.

Für die "probe-hole"-Messungen (siehe Teil 3) befindet sich hinter einem zentralen Loch des Leuchtschirmes (1,5 mm) ein Faraday-Becher. Dessen Zuleitungen wurden durch eine gut isolierte Elektrometerdurchführung mit einem Amperemeter verbunden. Der Becher selbst und die Zuleitungen sind gegen Sekundärelektronen abgeschirmt, die durch die Wechselwirkung von den energiereichen Feldelektronen mit den Gefäßwänden entstehen. Vor der Öffnung des Faraday-Bechers befindet sich eine Abschirmung aus feinem V2A-Geflecht.

2.3.2 Herstellung der Spitzen

Die Iridiumspitzen wurden in einer Salzschnmelze aus 50% KOH, 40% NaNO_3 und 10% NaCl mit einer Wechselspannung von 2 - 3 V und 10 - 300 mA geätzt. Als Ausgangsmaterial diente

Iridiumdraht von 0,05 mm Durchmesser und 99,99% Reinheit (Leico Industries, INC, New York). Die Technik hierzu ist in Lit. 11 ausführlich beschrieben worden.

Die Herstellung der Spitzen bereitete zunächst erhebliche Schwierigkeiten: Erfolgsquote nur ca. 10%. Einmal mußte der Iridiumdraht genügend fein geätzt werden, damit schon bei relativ niedrigen Spannungen von 5 - 10 kV die für die Feldverdampfung notwendigen Feldstärken von etwa 5 V/Å erreicht wurden. Weiterhin mußte man einen fehlerfreien Kristalliten beim Ätzen treffen; bei der Feldverdampfung treten extrem hohe Zugspannungen bis zu 100 t/cm^2 auf, welche weniger gut ausgebildete Spitzen zerstören¹²⁾. Es erwies sich allerdings als vorteilhaft, die frisch geätzten Spitzen zunächst einige Sekunden bei Rotglut im UHV zu tempern, um eventuell vorhandene Fehlstellen auszuheilen. Mit Hilfe dieser Technik gelang es, ungefähr jede zweite Spitze erfolgreich zu präparieren.

In etwa 10% der Fälle erhielt man eine Spitze mit (111)-Orientierung.

2.3.3 FIM-Aufnahmen

Wenn nach dem Einbau einer neuen Spitze der Restgasdruck in den Bereich von 10^{-8} Torr abgesunken ist, wird das Ventil zur Ionengetterpumpe geschlossen und Helium bis zu einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ Torr eingelassen. Im Restgas sollte der Anteil von Molekülen mit starkem Dipolmoment möglichst gering sein, da diese die Spitze durch "sputtern" erodieren. Anschließend kühlt man den Dewar vorsichtig mit flüssigem Stickstoff ein; seine Außenwand muß zur Verhinderung von Kriechströmen getrocknet werden. An die Spitzenhalterung wird unter Zwischenschaltung eines hochohmigen Schutzwiderstandes ($3 \cdot 10^8 \Omega$) der positive Ausgang eines Heinzinger-Hochspannungsnetzgerätes (HN 30 000 - 1) angeschlossen.

Nach diesen Vorbereitungen verdunkelt man den Raum vollständig und läßt sich die Augen an die Dunkelheit adaptieren. Jetzt kann man die Spannung vorsichtig hochregulieren. Bei etwa 4 kV beobachtet man infolge Desorption chemisorbierter Teilchen ein kurzes punktwises Aufleuchten auf dem Schirm. Je nach Qualität der Spitze werden in dem Bereich zwischen 5 - 10 kV Teile der geordneten Spitzenoberfläche sichtbar: man erkennt ringförmige Netzebenen, die sich langsam durch die beginnende Feldverdampfung verengen. Jetzt muß man die Spannung sehr langsam erhöhen und eventuell durch kombinierte Feldverdampfung und Heizung eine einwandfreie Oberfläche schaffen.

Die Spannung für optimale Abbildung ("best image voltage") liegt etwa 10% unter der Spannung, bei der Feldverdampfung eintritt - für die Abbildung von Iridium mit Helium ca. 4,5 V/Å. Die photographischen Aufnahmen wurden mit einer Canon-Kamera bei einer Blendenöffnung F:1,2 und einem empfindlichen 27 DIN-Film (Kodak Tri-X-Pan) gemacht. Es ist eine Belichtungszeit von 10 - 20 Min. notwendig.

2.4 Ergebnisse

Die Feldionenmikroskopie wurde in dieser Arbeit lediglich dazu benutzt, um die Iridiumspitzen nach dem Ätzen zu präparieren und durch einen Vergleich mit den FEM-Aufnahmen die verschiedenen Flächen zu identifizieren. Weil die Spannung für die Feldionisation unterhalb der Feldverdampfungsspannung liegt, wenn man Iridium mit Helium abbildet, erhält man stabile Bilder.

Die Abb. 2.11 zeigt eine Iridiumspitze in der feldverdampften Endform. Man erkennt deutlich ein zentrales Kreuz, in dessen Zentrum die (100)-Fläche und auf dessen Achsen die (113)- und weiter außen die dunklen (111)-Flächen liegen. Die hellen (110)-Flächen liegen auf der Diagonalen des Bildes. Der Vergleich mit der Projektionsdarstellung von Abb. 2.8 ermöglicht die Zuordnung der deutlich sichtbaren stufenförmigen Netzebenen.

Die Abb. 2.12 stammte von einer wesentlich feineren Iridiumspitze, die eine (111)-Orientierung besitzt und deshalb statt einer vier- eine dreizählige Symmetrie hat. Wegen der stärkeren Vergrößerung sind auf den ringförmigen Netzebenen einzelne Atome sichtbar.

Neben diesen ringförmigen Strukturen sind auf den Bildern noch flächenhafte Helligkeitsunterschiede bemerkbar. So sind z.B. die dichtgepackten (111)- und (100)-Flächen dunkel, während die weniger dichten (110)-Flächen das helle Quadrat in der Abb. 2.11 bilden. Dieser Effekt kann darauf zurückgeführt werden, daß die dichten Regionen einen größeren lokalen Radius und damit eine geringere Feldstärke und Ionisierungswahrscheinlichkeit besitzen. Der relativ große Radius muß wiederum seine Ursache in einer ursprünglich kleineren Aktivierungsenergie für die Feldverdampfung haben: die niedrig indizierten Flächen besitzen große Stufenhöhen und werden wegen der resultierenden größeren lokalen

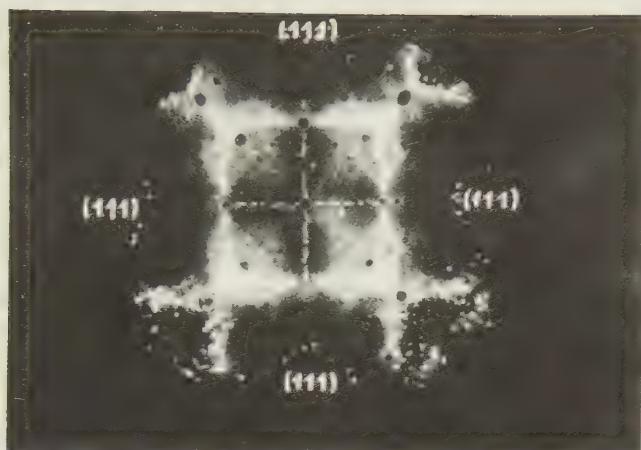


Abb. 2.11 FIM-Aufnahme einer feldverdampften Iridiumspitze
in der (100) -Orientierung

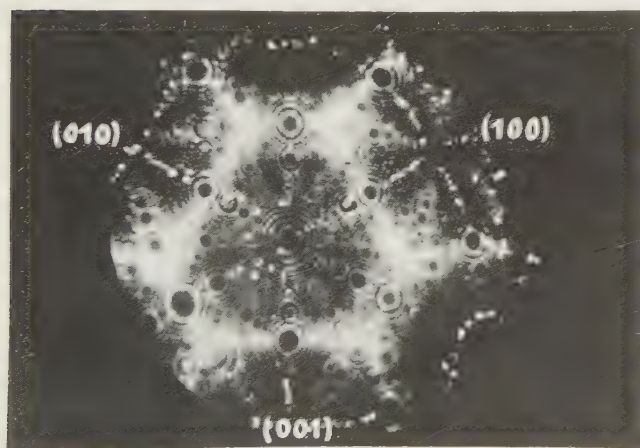


Abb. 2.12 FIM-Aufnahme einer feldverdampften Iridiumspitze
in der (111) -Orientierung

Feldstärke leichter eingeebnet; zweitens bilden diese Flächen an der Metallgrenzschicht eine elektrische Doppelschicht aus, deren negative Ladung nach außen gerichtet ist - die damit verbundene Zunahme der Austrittsarbeit erhöht die Feldverdampfungsraten.

Weitere Einzelheiten der Struktur von FIM-Bildern seien nur kurz erwähnt. Die scharf begrenzten Helligkeitsunterschiede im Bereich der (110)- und (210)-Region lassen sich durch den unstetigen Wechsel von Koordinationsverhältnissen erklären. Das helle Kreuz im Zentrum der (100)-orientierten Iridiumspitzen wird von E.W.Müller "Zonenliniendekoration" genannt¹³⁾. Er erklärt sie durch einen hohen Anteil an Polarisationsenergie, welche diese Atome trotz niedriger Koordination stabilisiert.

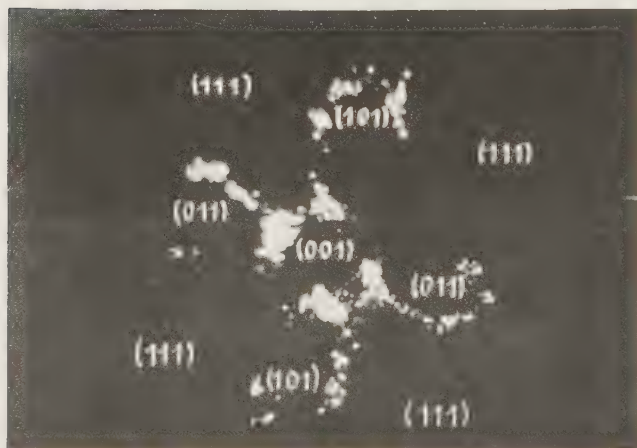


Abb. 2.13 FIM-Aufnahme einer getemperten Iridiumspitze

Durch das Erhitzen der Spitze in einer Sauerstoffatmosphäre auf etwa 1000 K (um das Abscheiden von Kohlenstoff zu verhindern) tritt Oberflächendiffusion auf. Die dichter gepackten Flächen vergrößern sich, und die Strukturierung des Bildes nimmt ab. Die Flächen mit den hohen Miller-Indizes verschwinden und an die Stelle der ringförmig aufgebauten Netzebenen (Treppenpyramide) treten große Facetten. In der Abb. 2.13 ist die FIM-Aufnahme einer getemperten Iridiumspitze dargestellt. Man erkennt die Umrandung der deutlich vergrößerten (110)-, (100)- und (111)-Regionen, die auch S.S.Brenner^{14,15)} beobachtet hat. Die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion beträgt etwa 45 kcal/mol d.h.; sie setzt schon ab 700 K ein.

Damit bestätigt sich die allgemeine Erfahrung, daß die dichtest gepackten Flächen zugleich die stabilsten sind. Für fcc-Kristalle nimmt die Dichte der Oberflächenatome in der Reihenfolge:

$$(111) \ (100) \ (110) \ (113) \ (210)$$

ab¹⁶⁾.

Das letzte Bild hat die Form eines vierblättrigen Kleeblatts, die auch in den FEM-Aufnahmen beobachtet wird.

3. Feldelektronenmikroskopie

3.1 Einleitung

Die Elektronenemission von der Oberfläche eines Metalls oder Halbleiters ins Vakuum unter dem Einfluß eines hohen elektrischen Feldes wird Feldemission genannt¹⁷⁾. Sie gestattet es heute, die Adsorption und Reaktion auf einzelnen Metalloberflächen und die Oberflächenwanderung zu untersuchen.

Die Feldemission wurde schon 1897 von R.W.Wood entdeckt, der in einer evakuierten Röhre an feine Drähte ein hohes elektrisches Feld anlegte (ca. $0,1 \text{ V/\AA}$) und ein "Feuerwerk" beobachten konnte. Schottky¹⁸⁾ erklärte diesen Effekt durch die völlige Erniedrigung des Oberflächenpotentials, mußte aber dazu wesentlich höhere Feldstärken von $1,5 \text{ V/\AA}$ annehmen.

Gossling¹⁹⁾ wies experimentell nach, daß die Feldemissionsströme im weiten Temperaturbereich von 300 bis 1500 K d.h. bis zum deutlichen Einsetzen der thermischen Emission temperaturunabhängig sind. Eine Gruppe um Millikan²⁰⁾ bestätigte die Temperaturunabhängigkeit und fand eine exponentielle Abhängigkeit des Emissionsstromes von der Feldstärke.

Nach der Entwicklung der Sommerfeldschen Elektronentheorie der Metalle war es Fowler und Nordheim²¹⁾ 1928 möglich, die Feldemission quantentheoretisch zu erklären: in der thermischen Emission können Elektronen, welche genügend Energie besitzen, die Potentialbarriere an einer Metalloberfläche überwinden; in der Feldemission dagegen tunneln Elektronen unterhalb des Fermi-niveaus durch eine schmale Energiebarriere. Die genannten Autoren stellten eine Beziehung zwischen der Stromdichte, der Feldstärke und der Austrittsarbeit auf. Darin konnten sie die Ab-

hängigkeit der logarithmischen Stromstärke von der reziproken Feldstärke bestätigen und errechneten die notwendigen Feldstärken für die Feldemission, die in der Größenordnung von $0,4 \text{ V/\AA}$ liegen.

Im folgenden machte es Schwierigkeiten, die Fowler-Nordheim(FN)-Theorie besonders hinsichtlich der Austrittsarbeit und Feldstärke zu überprüfen. Weil es nicht möglich war, definierte Kathodenoberflächen zu schaffen, behalf man sich mit einem imaginären "field enhancement factor".

Dies änderte sich 1937 als E.W.Müller das Feldelektronenmikroskop (FEM) erfand²²⁾. Er beobachtete, daß bei hohen Temperaturen eine Oberflächendiffusion auf Wolfram stattfindet, welche eine fast halbkugelförmige und glatte Spitze erzeugt, und daß zugleich Verunreinigungen desorbieren.

Im FEM verlassen die Feldelektronen radial die Spitze und projizieren ihr stark vergrößertes Bild auf einen Leuchtschirm, der als Anode dient. Ein Abbild der Oberfläche entsteht auf Grund von lokalen Variationen der Stromdichte, die sich ihrerseits auf verschiedene Austrittsarbeiten an verschiedenen Metallflächen des Emitters zurückführen lassen. E.W.Müller ermittelte, daß die üblichen Stromdichten im Bereich von 10^4 A/cm^2 und die Feldstärke entsprechend der FN-Theorie bei $0,35 \text{ V/\AA}$ liegen.

E.W.Müller erhielt zunächst Bilder von W, Mo, Ni und Cu-Spitzen und untersuchte die Adsorption von Sauerstoff und elektropositiven Metallen wie Ba, Na und Th.

Die Anwendbarkeit des FEM für die Untersuchung von Elementarprozessen auf Metalloberflächen ist notwendig mit der UHV-Technik verbunden und etwa seit 1955 möglich. Nur in einem guten Vakuum (ca. 10^{-10} Torr) kann man während der üblichen Meßzeit von reinen bzw. definierten Oberflächen ausgehen.

3.2 Theoretische Grundlagen

3.2.1 Das Fowler-Nordheim-Modell

Das FN-Modell für die Elektronenemission von Metallen in ein Vakuum beruht auf vier vereinfachenden Voraussetzungen:

- die Temperatur des Metalls beträgt 0 K
- innerhalb des Metalls gilt die Näherung des freien Elektronengases
- die Potentialbarriere an der Grenzfläche setzt sich aus dem Potential des angelegten Feldes und dem Bildkraftpotential zusammen
- Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche sind klein verglichen mit dem Spitzenradius und der Ausdehnung der Potentialbarriere

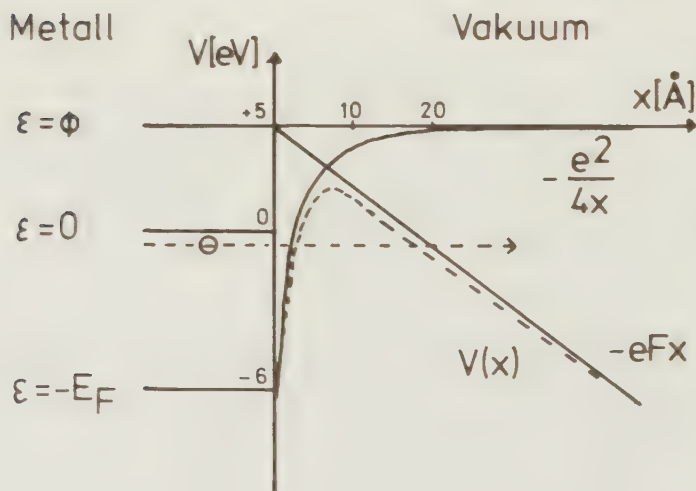


Abb. 3.1 Der eindimensionale Potentialverlauf eines Elektrons an einer Metalloberfläche bei angelegtem Feld²³⁾

Der Potentialverlauf in der Nähe der Oberfläche ergibt sich durch die Überlagerung des elektrostatischen Potentials (eFx) mit dem Potential der Bildkraft. Letztere stellt eine Coulombanziehung zwischen einem Elektron außerhalb des Metalls und der induzierten Ladung innerhalb desselben dar. Das Ferminiveau E_F beschreibt den höchsten besetzten Zustand im Leitungsband eines Metalls bei 0 K und die Austrittsarbeit Φ gibt die Energiedifferenz zum Vakuumniveau an.

Die Energie eines Elektrons bezogen auf E_F als Energienullpunkt beträgt für:

$$x < 0 \quad V(x) = V_p - \Phi - E_i \quad (3.1)$$

$$x > 0 \quad V(x) = -\frac{e^2}{4x} - eFx$$

= Bildkraft + elektrisches Potential

Es wird also angenommen, daß das elektrische Feld nicht in das Metall eindringt. Weil das FN-Modell die Tunnelung von Elektronen durch die eindimensionale Potentialbarriere von Abb. 3.1 annimmt, muß also entsprechend die Auftreffrate von Elektronen aus dem Inneren des Metalls auf die Grenzfläche und die Tunnelwahrscheinlichkeit berechnet werden, um im Resultat eine Beziehung zwischen der Stromdichte J , der Feldstärke F und der Austrittsarbeit Φ zu erhalten.

Geht man davon aus, daß nur der x -Anteil der Elektronenenergie:

$$W = \frac{p_x^2}{2me} + V(x) \quad (3.2)$$

den Tunnelprozeß durch die Potentialbarriere bestimmt, kann man zunächst die Hilfsfunktion $N(W)dW$ einführen, welche die Zahl der Elektronen innerhalb eines Energiebereichs angibt, die pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Grenzfläche auftreffen (Auftrefftrate). Diese Funktion wird mit der energieabhängigen Durchdringungswahrscheinlichkeit $D(W)$ multipliziert und man erhält die Normalenergieverteilung:

$$P(W)dW = N(W)D(W)dW \quad (3.3)$$

Im Teil 4 dieser Arbeit wird eine genaue Herleitung der Energieverteilung gegeben. Es ist zu beachten, daß bezüglich der Energieverteilung von Feldelektronen grundsätzlich die Gesamtenergieverteilung gemessen wird.

Integriert man über alle Werte von W , kommt man zu einer Funktion des Elektronenstromes, der allgemeinen Form der FN-Gleichung:

$$J = e \int_{V_p}^{\infty} N(W)D(W)dW \quad (3.4)$$

Für die Energieverteilung von Elektronen innerhalb des Leitungsbandes eines Metalls gilt die Fermi-Dirac-Statistik; sie liefert in Abhängigkeit vom Energieinhalt eines Teilchens, seiner Masse und der absoluten Temperatur einen Ausdruck für die Auftrefftrate $N(W)dW$. Die Durchdringungswahrscheinlichkeit $D(W)$ erhält man durch Lösen der Schrödingergleichung, in welche die potentielle Energie $V(x)$ eingesetzt wurde. Eine ausführliche Darstellung dieser Ableitung ist in Lit. 17 gegeben.

Schließlich erhält man einen Ausdruck für die Stromdichte:

$$J = \frac{e^3 \cdot F^2}{8\pi h \phi t^2(y)} \exp \left[- \frac{4(2m_e)^{1/2}}{3he} \frac{\phi^{3/2}}{F} f(y) \right] \quad (3.5)$$

Setzt man J als A/cm^2 , F als V/cm , ϕ als eV und drückt die Konstanten numerisch aus, erhält man die FN-Gleichung:

$$J = 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{F^2}{\phi t^2(y)} \exp \left[- 6,83 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{F} f(y) \right] \quad (3.6)$$

3.2.2 Einschränkungen der FN-Theorie

Die Voraussetzung der FN-Theorie, daß $T = 0 \text{ K}$ ist und somit keine Elektronen oberhalb des Fermi-niveaus die Potentialbarriere durchdringen, ist in der Praxis nicht gegeben. Mit höheren Temperaturen und geringeren Feldstärken gelangt man zunächst in den Bereich der T-F-Emission (d.h. die Durchdringungsrate nimmt wegen des größeren Energieinhalts der Elektronen zu) und schließlich in den der thermischen Emission (bei 3000 K liegt das Maximum der Energieverteilung in der Nähe des Vakuumniveaus). Good und Müller¹⁷⁾ haben den Einfluß der Temperatur auf die Stromstärke zu

$$\frac{I}{I_0} = 1,279 \cdot 10^8 \frac{T^2 \phi t^2(y)}{F^2} \quad (3.7)$$

bestimmt. Jedoch kann unter normalen Bedingungen der Temperaturanteil des Emissionsstromes vernachlässigt werden. Für $F = 0,4 \text{ V/\AA}$, $T = 300 \text{ K}$ und $\phi = 4,5 \text{ eV}$ erhält man $I(T) = 1,03 T_0$ d.h. der zusätzliche Anteil der thermischen Emission beträgt bei Raumtemperatur nur 3% des Feldemissionsstromes (bei 1000 K sind es schon 50%).

Ebenso wie die thermische Emission und die Photoemission ist auch die Feldelektronenemission ein Oberflächeneffekt, der durch die Vorstellung von einem freien Elektronengas innerhalb des Metalls gut erklärt werden kann. Besondere Ereignisse werden auf das Vorhandensein einer Potentialstufe an der Grenzfläche zurückgeführt. Dort treten insbesondere nach Adsorption Effekte auf, die im Teil 4 dieser Arbeit behandelt werden: während die FN-Theorie annimmt, daß die Austrittsarbeit nur durch die Höhe der Potentialbarriere an der Oberfläche bestimmt wird, können sich jedoch bei Chemisorption auch deren Breite und Gestalt ändern; damit treten zusätzliche Faktoren auf, welche die Tunnelwahrscheinlichkeit von Elektronen bestimmen (Resonanztunnelung).

Die Bedeutung einer glatten und ebenen Oberfläche in der quantitativen Betrachtung der Feldemission kann man sich leicht phänomenologisch klarmachen.

"Eben" bedeutet, daß der Spitzenradius wesentlich größer als die Breite der Potentialbarriere ist. Weil diese ungefähr 15 Å beträgt, gibt es hier kein Problem.

Auf die Glattheit dagegen muß geachtet werden (Feldverdampfung!), denn sie erfordert, daß eine eventuelle Rauigkeit wesentlich kleiner als die Potentialbreite ist. Ihre Bedeutung wird deutlich, wenn der Tunnelprozeß aus der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation erklärt wird:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx \frac{\hbar}{2} \quad (3.8)$$

Nur wenn die Unbestimmtheit im Ort, Δx , in der Größenordnung der Potentialbreite liegt -und diese darf nicht durch Vorsprünge verändert werden- kann man ein ungestörtes quantenmechanisches Tunneln annehmen. Der interatomare Abstand zwischen zwei Gitteratomen entspricht ungefähr dem

doppelten Atomradius $2r$. Weil der resultierende gewellte Potentialverlauf an einer Metalloberfläche im Abstand $2r$ von der Oberfläche vernachlässigbar ist, wird dieser wiederum klein verglichen mit der Potentialbreite.

Die Bildkraft hat einen großen Einfluß auf die tatsächliche Potentialstufe an der Metalloberfläche. Sie ist aber in unmittelbarer Nähe eines Festkörpers kaum definierbar. Es gibt einiges an Philosophie über den resultierenden Potentialverlauf im atomaren Bereich (es werden Korrekturen angegeben, um eine Diskontinuität zu vermeiden), jedoch hat sich in der Praxis gezeigt, daß die Näherung der klassischen Bildkraft genügt²⁴⁾:

$$K \approx \frac{Q^2}{4a^2} \quad (3.9)$$

3.2.3 Das Fowler-Nordheim-Diagramm

Im Experiment werden der Strom in Ampere und die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Leuchtschirm in Volt ermittelt. Die Beziehungen für die Stromdichte und Feldstärke lauten:

$$I = J \cdot A$$

$$F = \beta \cdot V; \quad \beta = \frac{1}{kr} \quad (3.10)$$

wobei A die emittierende Fläche und β ein Faktor ist, der durch die Geometrie des Emitters bestimmt wird. Unter Benutzung des dekadischen Logarithmus lautet somit die FN-Gleichung:

$$\log \frac{I}{V^2} = \log \left[1,54 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{A\beta^2}{\phi t^2(y)} \right] - 2,97 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{V\beta} f(y) \quad (3.11)$$

Trägt man $\log I/V^2$ gegen $1/V$ auf, erhält man eine absteigende Gerade, aus deren Steigung die Austrittsarbeit bestimmt werden kann. Vorausgesetzt ist, daß sich β , ϕ und A nicht mit der Spannung ändern. In der Abb. 3.2 sind die FN-Geraden für die reine und mit Sauerstoff bedeckte Ir(110)-Fläche dargestellt²⁵⁾.

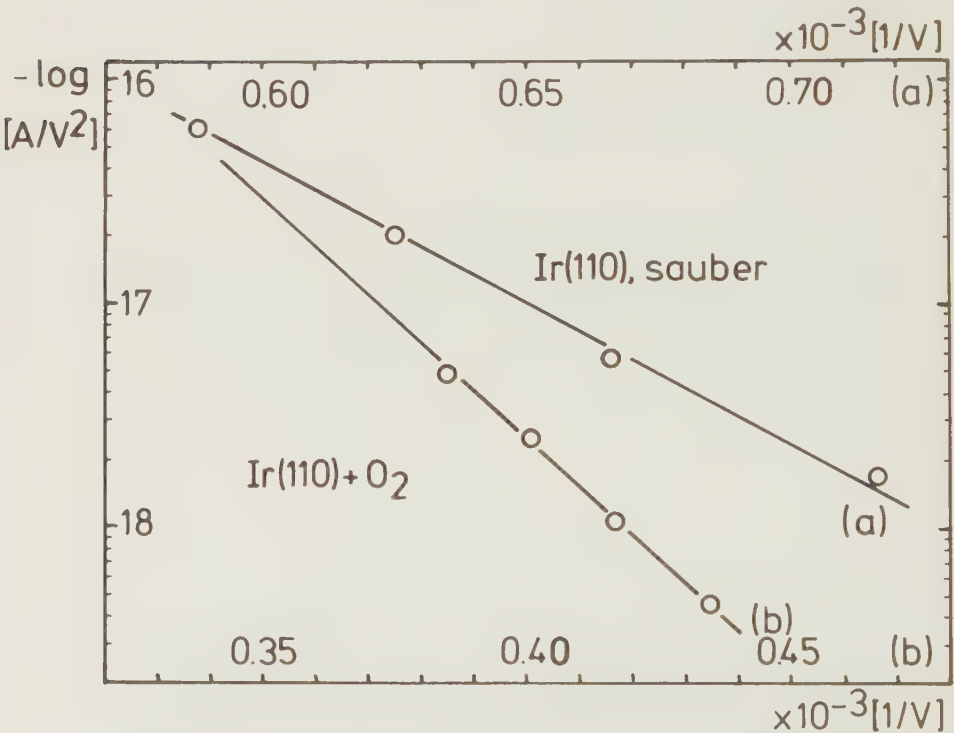


Abb. 3.2 FN-Kurven für die reine und mit Sauerstoff bedeckte Ir(110)-Fläche

Es ist ersichtlich, daß die Meßpunkte auf einer Geraden liegen und sich die negative Steigung mit wachsender Austrittsarbeit erhöht - wie es die FN-Theorie (Gl. 3.11) fordert.

Die Funktionen $t(y)$ und $f(y)$ sind Korrekturen, welche die Bildkraft berücksichtigen. Sie sind normalerweise nur wenig von 1 verschieden bzw. konstant und können deshalb vernachlässigt werden. Wenn man allerdings im Bereich hoher Stromdichten arbeitet (ab 10^6 A/cm^2), beobachtet man eine Abweichung von der geradlinigen Strom-Spannungs-Charakteristik. Dyke²⁶⁾ nimmt an, daß bei solchen Experimenten die Bildkraft zum Aufbau von Raumladungen führt, die das effektive Feld an der Spitze vermindern.

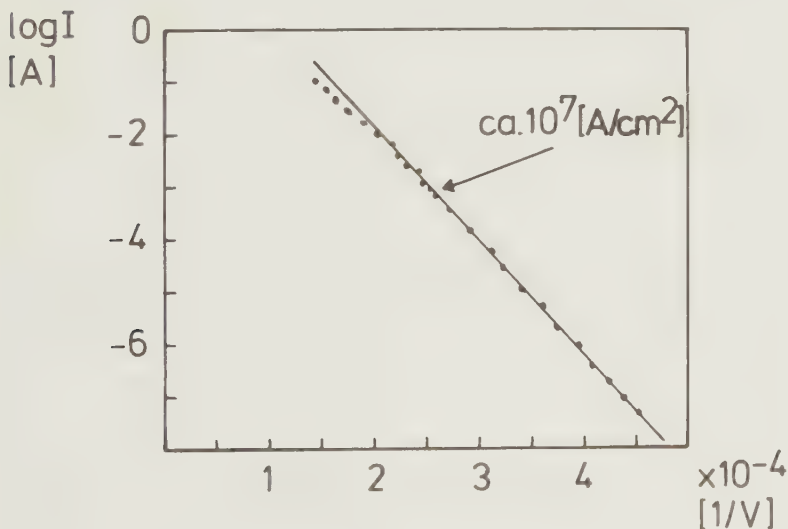


Abb. 3.3 Die theoretische und experimentelle Strom-Spannungs-Beziehung in der Feldemission

3.2.4 Die Auswertung des FN-Diagramms

a) Es ist schon erwähnt worden, daß die Steigung der FN-Geraden wesentlich durch die Austrittsarbeit bestimmt wird. Sie beträgt:

$$\log \frac{I}{V^2} \text{ gegen } \frac{1}{V} = m = -2,97 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{\beta} f(y) \quad (3.12)$$

Weil die Geometrie des Emitters (β) und damit die Feldstärke nicht genau bekannt sind, kann man dem FN-Diagramm nur relative Änderungen der Austrittsarbeit für verschiedene Flächen oder Änderungen nach der Adsorption von Gasen entnehmen.

Für das Verhältnis der Austrittsarbeit vor und nach der Adsorption gilt:

$$\frac{m_s}{m_b} = \frac{\phi_s^{3/2}}{\phi_b^{3/2}} \quad \phi_b = \phi_s \left[\frac{m_b}{m_s} \right]^{2/3} \quad (3.13)$$

b) Der präexponentielle Term der FN-Gleichung beeinflusst zwar nicht den Anstieg der FN-Geraden, jedoch ändert er sich in spezifischer Weise mit der Gasbedeckung. Man erhält aus ihm bei Adsorptionsuntersuchungen Aussagen über die Gültigkeit des FN-Modells.

$$\log P = \log \left[1,54 \cdot 10^{-6} \frac{\beta^2 A}{\phi t^2(y)} \right] \quad (3.14)$$

Nach einem Modell von Menzel und Gomer²⁷⁾ für elektronegative Adsorbate mit kleinen Polarisierbarkeiten sind quantitative Vorhersagen über die Änderung von $\log P$ während

der Adsorption möglich. Sie schreiben diese einer Polarisierung des Adsorbats durch das angelegte elektrische Feld zu, wobei das induzierte Dipolmoment in einem zusätzlichen Inkrement für die Austrittsarbeit resultiert:

$$\Delta \phi_F = 4\pi N \alpha F / \epsilon$$

α : Polarisierbarkeit des Adsorptivs
 N : Zahl der adsorbierten Teilchen pro cm^2
 ϵ : Dielektrizitätskonstante des Adsorptivs

(3.15)

Damit ist also F/ϵ das effektive polarisierende Feld. Es folgt für die Austrittsarbeit nach der Adsorption in Anwesenheit eines elektrischen Feldes:

$$\phi_F = \phi_{F=0} + 4\pi \alpha F / \epsilon \quad (3.16)$$

$$\phi_F^{3/2} \approx \phi_{F=0}^{3/2} \left[1 + 6\pi \alpha \frac{F}{\epsilon \phi_{F=0}} \right] \quad (3.17)$$

Nach Einsetzen in die FN-Gleichung erhält man für die Änderung von $\log P$:

$$\log P = \frac{-0,55 \cdot 10^{-15} \alpha N \phi^{1/2}}{\epsilon} \quad (3.18)$$

Dabei werden die Polarisierbarkeit α in $\text{\AA}^3$ und die Austrittsarbeit in eV ausgedrückt. Sachtler ermittelte z.B. für die Adsorption von Stickstoff auf Iridium $\log P = -2,3^{28)}$.

c) Unter Vernachlässigung der Bildkraft ergibt sich für

die Steigung der FN-Geraden (Gl. 3.12):

$$m = -2,97 \cdot 10^7 \frac{\Phi^{3/2}}{\beta} \quad (3.19)$$

Führt man die Hilfsgröße

$$K = \frac{m}{V} = -2,97 \cdot 10^7 \frac{\Phi^{3/2}}{F} \quad (3.20)$$

bei Berücksichtigung von Gl. 3.10 ein, erhält man eine Größe, mit deren Hilfe die emittierende Fläche bestimmt werden kann.

Für einen vorgegebenen Wert der Stromdichte J (sie liegt oft im Bereich von 10^3 A/cm^2) erweist sich K als nahezu unabhängig für verschiedene Wertepaare Φ , F . Dagegen ist K linear von der Stromdichte J abhängig; entsprechende Werte sind in Lit. 23 tabelliert. Damit kann aus der Steigung der FN-Geraden, der angelegten Spannung und der gemessenen Stromstärke die zugehörige Stromdichte und somit die Größe der emittierenden Fläche bestimmt werden.

3.2.5 Der Abbildungsmechanismus und die Bildinterpretation im FEM

Zur Verifizierung der FN-Theorie wird die Abhängigkeit der Stromdichte von der Feldstärke untersucht. Letztere hängt jedoch entscheidend von der Gestalt der Spitze ab, die höchstens in einem gut auflösenden Elektronenrastermikroskop annähernd bestimmt werden kann.

Wie schon erwähnt (Gl. 3.10), kann die Feldstärke nur bei Kenntnis eines geometrischen Faktors β bestimmt werden. Dieser entspricht im wesentlichen dem reziproken Spitzen-

radius, der wegen des Einflusses des Spitzenschenkels korrigiert werden muß. Weil der Krümmungsradius der Spitze lokal verschieden sein kann, müssen also bei der Interpretation des FEM-Bildes nicht nur Änderungen in der Austrittsarbeit sondern auch im Radius berücksichtigt werden.

In der Literatur werden für die Spitzen verschiedene Formen wie z.B. parabolische, hyperbolische oder kegelförmige angegeben. Drechsler²⁹⁾ überlagert ein sphärisches und hyperbolisches Feld und gibt der Spitze die Form der resultierenden Potentiallinien.

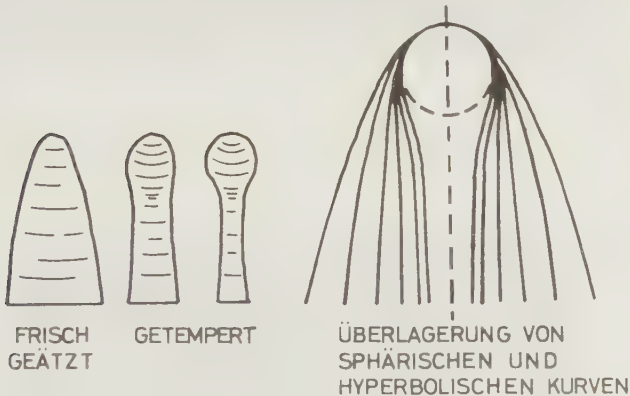


Abb. 3.4 Mögliche Formen von Feldemissionsspitzen

Die linke Spitze in Abb. 3.4 sollte einer frisch geätzten und die rechte Keulenform einer getemperten Metallspitze entsprechen.

In unseren Beobachtungen im Elektronenrastermikroskop fanden wir für eine frisch geätzte Spitze die sich allmählich

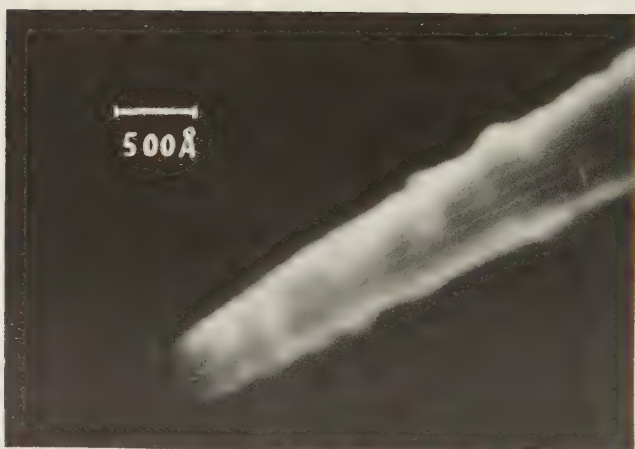


Abb. 3.5 Das Elektronenrasterbild einer frisch geätzten Iridiumspitze

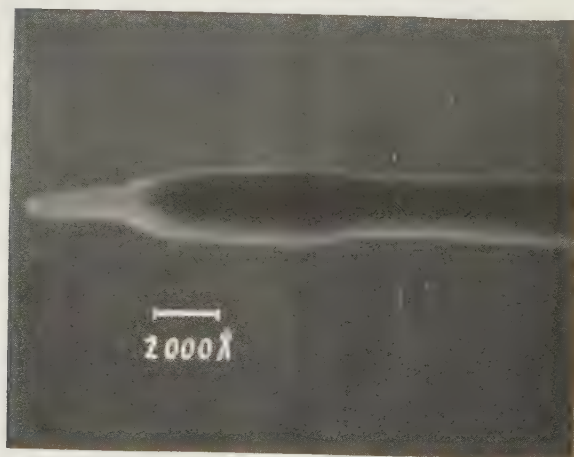


Abb. 3.6 Das Elektronenrasterbild einer getemperten Iridiumspitze (bei 2300 K)

verjüngende und vorn abgerundete Form bestätigt. In Abb. 3.5 ist solch eine Spitze dargestellt; sie hat einen Krümmungsradius von ca 500 Å.

Nach dem Tempern der Spitze bei 2000 K fanden wir allerdings nicht die erwartete Keulenform, sondern es bildete sich eine Verdickung vor der eigentlichen Spitzenfront, aus der die Spitze wie ein Dendrit hervorsticht (Abb. 3.5).

Typische Werte für eine Spitze sind:

$$r = 500 \text{ Å}, \phi = 5,0 \text{ eV}, F = 0,35 \text{ V/Å und } J = 10^3 \text{ A/cm}^2$$

Für die Qualität eines FEM-Bildes ist eine glatte und halbkugelförmige Spitzenfront wesentlich. Die Präparationsverfahren -Feldverdampfung und Glühen auf ca. 2/3 der absoluten Schmelztemperatur- sind schon im Teil 2 dieser Arbeit beschrieben worden.

Für die Projektion und Vergrößerung gilt ebenfalls das in Teil 2 über die Feldionenmikroskopie gesagte. Die Feldelektronen verlassen die Metalloberfläche und bewegen sich entlang den Kraftlinien des elektrischen Feldes radial von der Spitze fort.

Die kristallographischen Muster, wie sie von reinen Metallen im FEM erhalten werden, resultieren aus verschiedenen Austrittsarbeiten für verschiedene Metallflächen. Dabei entsprechen den dichter gepackten und niedriger indizierten Flächen höhere Austrittsarbeiten. Solche Flächen werden also dunkel sein - dementsprechend verdunkeln sich Flächen, wenn ihre Austrittsarbeit durch Adsorption erhöht wird.

Im Unterschied zum FIM ist zwar im FEM die Vergrößerung dieselbe ($M = 10^5 - 10^6$), jedoch ist das Auflösungsvermögen um den Faktor 10 geringer. Es beträgt etwa 20 Å und

man wird damit in der Feldemission an Stelle von atomarer Auflösung nur verschwommene Bereiche von verschiedenen Netzebenen sehen. Dieser Effekt hat seine wesentliche Ursache darin, daß die laterale Geschwindigkeitskomponente von Elektronen nicht durch Kühlung klein gehalten werden kann (nach der Fermi-Dirac-Statistik kann jedes Niveau nur zweifach besetzt werden). Weiterhin ist bei der geringen Impulsgröße der Elektronen der Entstehungsort nach der Heisenbergschen Unschärferelation weniger genau festgelegt und die De Broglie-Wellenlänge größer (Beugungserscheinungen!).

3.3 Experiment

3.3.1 Versuchsaufbau

Die Feldemissionsröhre ist schon in Teil 2 dieser Arbeit dargestellt worden. Das "probe-hole"³⁰⁾ in der Mitte des Leuchtschirmes ermöglicht es, den Emissionsstrom von verschiedenen Flächen auf der Spitze gesondert zu untersuchen. Dabei ergibt sich das Problem, daß der ausgeblendete Elektronenstrom im Bereich von 10^{-11} A liegt (bei einer Gesamtemission von ca. 10^{-8} A). Deshalb muß die Zuleitung zum Faraday-Becher extrem gut isoliert sein ($10^{13} \Omega$), um Leckströme zu verhindern. Zusätzlich wurde die Öffnung des Faraday-Bechers durch ein feines Drahtnetz abgeschirmt, an dem eine Spannung von -10 V anliegt. Auf diese Weise wird einmal der Eintritt von Sekundärelektronen verhindert und zum zweiten der Verlust von gestreuten Elektronen aus dem Kollektor vermieden.

Die verschiedenen Regionen der Spitze konnten durch einen Metallbalg und drei Stellschrauben auf das "probe-hole" ausgerichtet werden. Die mechanische Ablenkung hat gegenüber der elektrostatischen den Vorteil, daß keine aufwendigen Ablenkelektroden gebaut werden müssen: diese müßten so konstruiert sein, daß sich die Divergenz (Quelldichte) des Emissionsstromes nicht ändert; außerdem müßte die Spitze genau justiert werden - nur so könnte eine konstante Ablenkung des FEM-Bildes bei wechselnder Spannung erzielt werden, wenn an die Ablenkplatten ein Bruchteil der Emitterspannung angelegt wird. Eine magnetische Ablenkung hat den Nachteil, daß sie bei jeder Spannung neu eingestellt werden muß, damit auf das "probe-hole" stets die gleiche Spitzenregion ausgerichtet ist.

3.3.2 Reinigung der Iridiumspitzen

Anfangs machte die Reinigung der Spitzen Schwierigkeiten: nach 5 Min. langem Heizen auf mittlere Rotglut (ca 1200 K)

lagen die gemessenen Werte für Strom und Spannung nach der Auswertung entsprechend der FN-Theorie zwar auf einer Geraden, jedoch traten kaum Unterschiede in der Steigung nach der Adsorption von Gasen auf. Vermutlich wird bei dieser Temperatur das CH_4 und CO des Restgases gekrackt und schlägt sich als Kohlenstoff auf der Spitze nieder³¹⁾; gleichzeitig werden aus dem Inneren des Spitzenmaterials Verunreinigungen an die Oberfläche diffundieren. Dieser Vorgang tritt schon bei 750 K auf, wie Vanselow³²⁾ an Platin nachgewiesen hat. Unser Feldemissionsbild hatte nach dieser Behandlung auch eine körnige Struktur.

Weil Iridium nicht wie Wolfram durch längeres Erhitzen auf helle Weissglut von solchen schwerflüchtigen Verunreinigungen gereinigt werden kann, erhitzen wir vor der Messung die Spitze 10 Min. in einer O_2 -Atmosphäre von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr auf 1200 K und zersetzten das entstandene Iridiumoxid durch kurzes Glühen auf 2300 K. In Verbindung mit der Feldverdampfung erwies sich dieses Verfahren als ideal für die Reinigung von Iridiumspitzen. Während der Feldverdampfung allein würden nur die stark gekrümmten Teile der Spitze gereinigt, so daß von ihrem Schenkel leicht Verunreinigungen nachdiffundieren können. Die Sauerstoffbehandlung hat außerdem den Vorteil, daß die Randschicht des Metalls an Fremdatomen verarmt wird.

Die Reinheit der Spitzen konnte über das Feldemissionsbild und die Aufnahme von FN-Kurven nachgeprüft werden

3.3.3 Durchführung der Messungen

Zur Aufnahme der FN-Kurven wurde ein genau kalibriertes Hochspannungsnetzgerät (Fluke 410 B, 0-10000) und ein batteriebetriebenes Keithley-Elektrometer (Nr. 602) benutzt, mit dem man bei guter Abschirmung des Gerätes und der Zuleitungen noch Ströme bis zu 10^{-13} A genügend genau verfolgen konnte. Das Elektrometer konnte bei den Gesamt-

strommessungen beliebig hochgelegt werden und wurde in der Stellung "fast" mit einem kleinen Eingangswiderstand betrieben, bei dem die Isolationsprobleme für die Zuleitungen geringer waren.

Die Messungen an der reinen Spitze wurden unmittelbar nach dem Glühen und Feldverdampfen schnell ausgeführt. Diese Prozedur ist insbesondere bei den "probe-hole"-Messungen notwendig, wo schon einzelne adsorbierte Moleküle des Restgases einen relativ großen Fehler verursachen. Danach wurde genügend Gas bis zur Ausbildung einer Monoschicht eingelassen (15 L) und nach Abpumpen die Werte für die bedeckte Spitze gemessen. Um die Reinheit des Gases zu erhalten, wurde es bei geöffnetem Pumpenventil und bei relativ hohen Drücken ($5 \cdot 10^{-8}$ Torr) eingelassen. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt (siehe Gl. 3.7) und nur während dieser Zeit wurde die Hochspannung angelegt.

Durch eine positive Saugspannung am Faraday-Becher -die gestreuten Elektronen sollten im Kollektor zurückgehalten werden- nahm der Emissionsstrom zu, ohne daß jedoch bei höheren Spannungen eine Sättigung eintrat. Der Anstieg der FN-Geraden änderte sich dabei jedoch nicht. Vermutlich wirkt das Feld der Saugspannung durch das "probe-hole" in den Raum zwischen Spitze und Leuchtschirm und erhöht den Potentialabfall am Emitter. Deshalb wurde umgekehrt eine negative Spannung an das Gitter gelegt: bei -10 V ermittelten wir experimentell ein Maximum für den Emissionsstrom. Bei dieser Spannung werden gerade die Sekundärelektronen zurückgehalten und trotzdem ist sie nicht so hoch, daß sie das Feld zwischen Spitze und Schirm wesentlich beeinflussen könnte.

Die Temperatur wurde durch angepunktete Eisen-Konstantan-Thermoelementdrähte (0,05 mm, Heraeus/Hanau) an der Spitzen-

halterung gemessen. Bis etwa 1400 K kann man annehmen³³⁾, daß die Spitzentemperatur derjenigen der Halterung entspricht. Bei höheren Temperaturen (die wir nicht benutzten) müßte der Energieverlust durch Strahlung berücksichtigt werden.

Eine interessante Beobachtung in diesem Zusammenhang ist der sogenannte "Nottingham-Effekt"³⁴⁾. Bei den hohen Stromdichten während der Feldemission -beim Pulsbetrieb können bis zu 10^8 A/cm^2 auftreten- kann die Erwärmung der Spitze durch Joule-Widerstandsheizung nicht vernachlässigt werden. Weil man trotzdem eine stabile, hohe Emission erhalten kann, muß ein Gegeneffekt vorhanden sein, der die Spitze abkühlt. Dieser "Nottingham-Effekt" beruht auf dem Energieaustausch zwischen Leitungsband- und emittierenden Elektronen und kann sowohl zur Abkühlung als auch zur Erwärmung der Spitze führen. Bei unseren Betriebsbedingungen in der Feldemission d.h. bei tiefen Temperaturen und kleinen Feldstärken heben sich aber die genannten Effekte ungefähr auf.

Die FEM-Aufnahmen der Iridiumspitze wurden ebenso wie im FIM mit einem Kodak Tri-X-Pan Film (27 DIN) gemacht. Wir mußten bei einer Blendenöffnung von 1 : 2,0 und einem Gesamtstrom von ungefähr 10^{-7} A etwa 6 Sek. belichten.

3.4 Ergebnisse

3.4.1 Interpretation der FEM-Bilder

Das Feldionenbild einer getemperten Iridiumspitze von Abb. 2.13 gibt schon einen Anhaltspunkt für die Struktur der Bilder im Feldelektronenmikroskop. Sie müssen ebenfalls große Facetten aufweisen, weil die Spitzen während des Reinigungsvorganges geheizt worden sind.

In Abb. 3.7 ist das FEM-Bild einer sauberen Iridiumspitze in der üblichen (100)-Orientierung dargestellt. Man erkennt die vierzählige Symmetrie des Bildes und die deutlich ausgeprägten (110)- und (210)-Facetten. Wegen ihrer niedrigen Austrittsarbeit tragen sie am meisten zum Emissionsstrom bei und erscheinen als helle Flächen, während die dicht gepackten (100)-, (111)- und (113)-Flächen ein höheres Austrittspotential besitzen und dunkel bleiben. Die übrigen, höher indizierten Flächen verschwinden auf Grund der Oberflächendiffusion beim Heizen.

Unsere Bilder zeigen eine qualitative Übereinstimmung mit denen in einer älteren Arbeit von Arthur und Hansen³⁵⁾. Die zweite und bekannte Veröffentlichung von FEM-Bildern einer Iridiumspitze stammt von Nieuwenhuys u.a.³⁶⁾; deren Abbildungen zeigen relativ größere Flächen mit einer unscharfen Begrenzung; dies ist darauf zurückzuführen, daß diese Autoren die Spitzen lediglich durch Feldverdampfung gereinigt haben.

Nur selten erhält man eine Iridiumspitze mit (111)-Orientierung und dreizähliger Symmetrie. Die Abb. 3.8 zeigt solch eine Spitze, deren Bild nur unter einem Winkel aufgenommen werden konnte. Im Zentrum liegt hier die dunkle (111)-Fläche.

Das FEM-Bild von Abb. 3.9 zeigt eine mit Wasserstoff be-

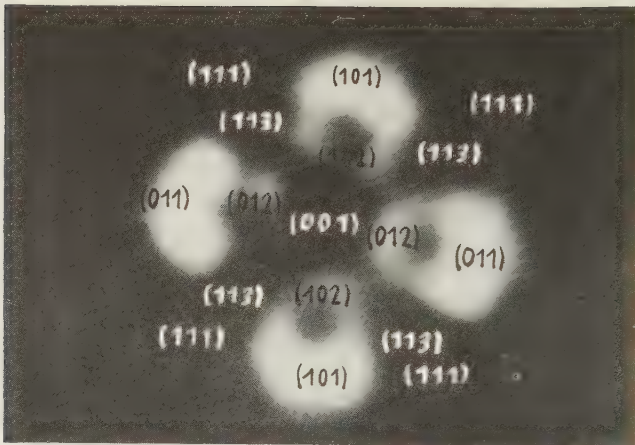


Abb. 3.7 FEM-Bild einer sauberen Iridiumspitze in (100)-Orientierung

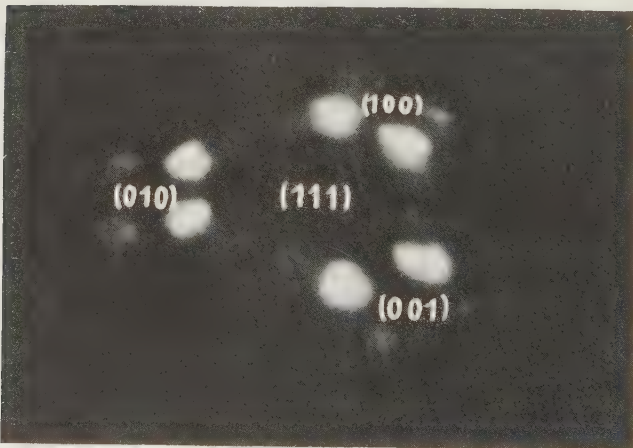


Abb. 3.8 FEM-Bild einer sauberen Iridiumspitze in (111)-Orientierung

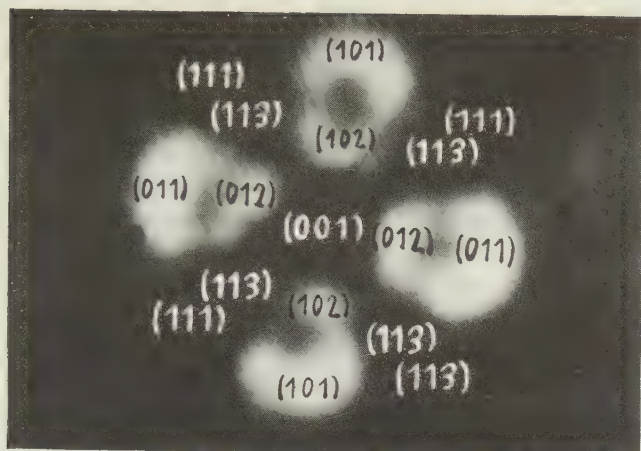


Abb. 3.9 FEM-Bild einer mit Wasserstoff bedeckten Iridiumspitze

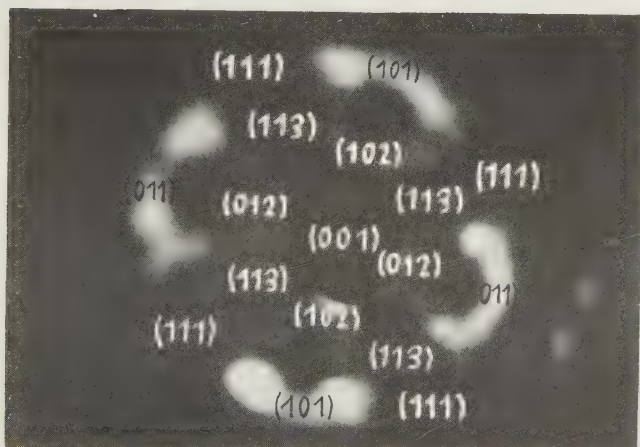


Abb. 3.10 FEM-Bild einer mit Sauerstoff bedeckten Iridiumspitze

deckte Iridiumspitze. Es unterscheidet sich nicht wesentlich von dem einer sauberen Spitze und man kann annehmen, daß eine gleichmäßige Änderung der Austrittsarbeit auf allen Flächen stattgefunden hat.

Dagegen treten deutliche Änderungen nach der Adsorption von Sauerstoff auf. Insbesondere der äußere Rand der (110)-Fläche erscheint bevorzugt. Solche Begrenzungen der kristallographischen Ebenen auf einer Spitze sind nicht genau definierte Bereiche, in deren Nähe der lokale Radius klein ist; in Übereinstimmung mit dem FEM-Bild wird dort der Austritt von Elektronen erleichtert. Es gibt Anhaltspunkte dafür, daß bei der Sauerstoffbelegung nicht nur die Chemisorption sondern auch Oxidbildung stattfindet, die zu einer Rekonstruktion der Metalloberfläche führt (siehe nächster Abschnitt). Über solche Vorgänge können jedoch FEM-Bilder nur wenig Spezifisches aussagen.

3.4.2 Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption

Entsprechend der FN-Theorie haben wir aus der Strom-Spannungs-Charakteristik des Emissionsstromes die relativen Änderungen der Austrittsarbeit nach der vollständigen Belegung der Iridiumspitze mit den Gasen H_2 , O_2 und NH_3 bestimmt. Nach der Ausbildung einer Monoschicht beträgt die Adsorptivdichte etwa 10^{15} Teilchen pro cm^2 ³⁷⁾.

Weil die Geometrie des Emitters und damit die Feldstärke nicht genau bekannt sind, kann man der FN-Geraden nur relative Änderungen der Austrittsarbeit für die gesamte Spitze oder für verschiedene Flächen entnehmen. Die "probe-hole"-Technik ermöglicht die Vermessung von einzelnen Flächen bzw. Regionen auf dem Emitter. Es wurde nicht versucht, die Austrittsarbeit für die reinen, verschieden indizierten Flächen zu bestimmen, wie es manche Autoren ³⁸⁾ noch immer probieren: der geometrische Faktor β ist nicht bekannt und kann auch nicht als konstant betrachtet werden,

weil der lokale Radius für die einzelnen kristallographischen Ebenen unterschiedlich ist und somit in die Bestimmung der Φ -Werte eingehen würde.

Dementsprechend stellten wir bei den Messungen fest, daß sich die Absolutwerte für den Emissionsstrom nach jedem Glühen änderten, aber zugleich der relative Anstiegswuchs der FN-Geraden nach Adsorption konstant blieb. Vermutlich änderten sich durch Oberflächendiffusion bei Gesamtstrommessungen die emittierende Fläche bzw. bei den "probe-hole"-Messungen der lokale Krümmungsradius.

Die entsprechend der FN-Theorie ausgewerteten Meßpunkte lagen auf einer absteigenden Geraden, deren Steigung reproduziert werden konnte - aus ihnen konnte die relative Austrittsarbeit auf etwa 0,05 eV genau bestimmt werden.

In Abb. 3.2 sind solche FN-Geraden für die Belegung der Ir(110)-Fläche mit Sauerstoff dargestellt. Im Anhang ist die ausführliche Auswertung für das System Ir(100)/H₂ erklärt.

Wenn die Austrittsarbeit für die reinen Flächen bekannt ist, können deren Änderungen nach der Adsorption mit Hilfe der Feldemission absolut angegeben werden. In der Literatur unterscheiden sich solche Werte beträchtlich. Wir legten unserer Arbeit die von Nieuwenhuys u.a.³⁶⁾ ermittelten Werte zugrunde: sie fanden für die gesamte Spitze den plausiblen Wert von 5,0 eV und leiteten daraus die Werte für die einzelnen Flächen ab. Für die dichteste (111)-Fläche erhielten sie 5,8 eV, was gut mit den an Einkristallen gefundenen Werten³⁹⁾ und mit thermischen Messungen übereinstimmt⁴⁰⁾.

Für die Austrittsarbeitsänderung bei Raumtemperatur und einer vollständig belegten Spitze haben wir die in Tab. 3.1 dargestellten Werte gefunden.

Fläche	$\Delta \phi_H$	$\Delta \phi_O$	$\Delta \phi_{NH_3}$	$\Delta \phi_{CO}^{9)}$	$\phi_s^{36)}$
111	-	-	-2,4	+1,15	5,8
100	+0,45	+2,5	-2,1	+0,8	5,7
110	+0,2	+1,8	-2,1	+0,8	5,0
210	+0,3	+1,9	-	+0,55	5,0
113	+0,2	+2,5	-	+1,1	5,4
Ges.	+0,25	+1,55	-2,1	+0,6	5,0

Tab. 3.1 Änderungen der Austrittsarbeit in eV nach der Adsorption von H_2 , O_2 und NH_3 auf verschiedenen Iridiumflächen

Man kann der Tab. 3.1 entnehmen, daß die dichtest gepackten (111)- und (100)-Flächen die größte Austrittsarbeit besitzen. Die Flächen mit der kleinsten Austrittsarbeit -(110) und (210)- tragen am meisten zum Gesamtstrom bei (exponentielle Abhängigkeit von ϕ !) und kommen deshalb mit ihren Werten den Ergebnissen für die gesamte Spitze nahe. Dementsprechend findet man auch die kleinsten Änderungen der Austrittsarbeit nach der Adsorption als mittlere Änderung wieder.

Änderungen in der Austrittsarbeit nach der Adsorption von Fremdstoffen auf eine Metalloberfläche werden im allgemeinen der Ausbildung von Dipolschichten zugeschrieben. Elektropositive Adsorptive wie Na und Ba erleichtern den Austritt von Elektronen aus der Oberfläche, während elektro-negative Elemente oder Verbindungen mit einem entsprechenden Dipolmoment Elektronen anziehen und die Emission erschweren.

Für die Adsorption von Wasserstoff erhielten wir recht ver-

nünftige Änderungen der Austrittsarbeit. Sie erhöhte sich ziemlich gleichmäßig für alle Flächen (0,2 bis 0,4 eV) und bestätigt damit die Beobachtungen an den FEM-Bildern. In einer älteren Feldemissionsuntersuchung³⁵⁾ wurde für die Adsorption von H_2 auf Iridium +0,25 eV gemessen. Mit Hilfe der Kelvin-Methode wurden für verschiedene Pd- und Ni-Flächen Erhöhungen der Austrittsarbeit zwischen 0,17 und 0,53 eV bestimmt^{41,42)}. Da für diese Metalle eine dissoziative Adsorption erwiesen ist, kann sie auch für das System Ir/H angenommen werden. Pt bildet hier eine Ausnahme und zeigt auch eine Erniedrigung der Austrittsarbeit.

Die $\Delta\phi$ -Werte für die Sauerstoffadsorption liegen unwahrscheinlich hoch: sie betragen auf der Ir(100)- und (113)-Fläche +2,5 eV. Dagegen wurden z.B. auf W- und Mo-Spitzen nur Zunahmen der Austrittsarbeit um höchstens 1,6 bzw 1,3 eV gemessen^{43,44)}. An Ir(111)-Kristallen haben Ivanov u.a.⁴⁵⁾ +0,56 eV gefunden.

Wahrscheinlich versagt hier das einfache FN-Modell, weil sich die chemisorbierte Sauerstoffschicht in ein Oxid verwandelt. Dafür spricht, daß sich die Austrittsarbeit auch nach vollständiger Belegung der Spitze noch änderte. Es ist schon erwähnt worden, daß die hellen Begrenzungen in den FEM-Bildern auf Oxidation zurückzuführen sind. Von Melmed⁴⁶⁾ sind solche hellen Ränder an Pt-Spitzen als Sauerstoffverbindungen nachgewiesen worden. Ein ähnliches Versagen der einfachen FN-Theorie haben Kraemer und Menzel⁴⁹⁾ ebenfalls bei der Adsorption von O_2 auf Ruthenium gefunden.

Möglicherweise lassen sich solche Effekte durch die Einführung von "patch-fields" in der Erstellung der FN-Gleichung korrigieren. Politzer u.a.⁴⁷⁾ haben mit einem beträchtlichen mathematischen Aufwand die Überlagerung von Feldern über verschiedenen Dipolschichten berücksichtigt und ein dreidimensionales FN-Modell aufgestellt. Von Clark

und Young⁴⁸⁾ wurde eine Erhöhung von $\Delta\phi$ um 1 eV auf Grund von "patch-fields" nachgewiesen.

Die Austrittsarbeitsänderungen für die Belegung mit NH_3 wurden mit Hilfe eines Energieanalysators gemessen. Dieser wird in Teil 4 dieser Arbeit beschrieben ebenso wie die dabei auftretenden Probleme; hier sei nur festgehalten, daß die Genauigkeit der Messung nur bei ca. 0,1 eV lag.

Bemerkenswerterweise beobachtet man hier eine sehr starke Erniedrigung der Austrittsarbeit, die für die gesamte Spitze bei -2,1 eV liegt. So emittierte z.B. eine Ir-Spitze, deren Bild man sonst erst bei 900 V erkennt, jetzt schon bei ca. 550 V. Ähnlich hohe Werte wurden auch von Bosco u.a.¹¹⁶⁾ an Fe-Einkristallen gefunden: für die dort dichteste (110)-Fläche fanden sie ebenfalls $\Delta\phi = -2,4$ eV und für die weniger dichten (111)- und (100)-Flächen -2,0 bis -2,1 eV.

Dieser Effekt kann mit der Wirkung des unbesetzten sp^3 -Hybridorbitals des NH_3 erklärt werden; dieses verursacht ein starkes Dipolmoment, dessen negativer Pol im Adsorbat zum Metall gerichtet ist. Dadurch wird die Grenzflächen-Dipolschicht abgeschwächt und der Austritt von Elektronen erleichtert.

Ebenso wie bei der O_2 -Adsorption fanden wir hier nach der Adsorption eine Aufhellung am Rand der (110)-Fläche; entsprechend erniedrigte sich dort die Austrittsarbeit um 2,6 eV.

Die Messungen für die Adsorption von NH_3 wurden bei 150 K durchgeführt. Bei Raumtemperatur adsorbierte zwar kurzfristig etwas NH_3 , aber es bildete sich kein stabiles Adsorbat aus - nach ca. 3 - 5 Min. verdunkelte sich die Spitze auf Grund von Desorptions- oder Diffusionsvorgängen. Im FEM-Bild konnte man das Phänomen des "flickering noise" beobachten¹¹⁷⁾: d.h. es war kein stabiles Bild zu erkennen,

sondern auf den hellen Flächen kleine, wandernde Punkte. Dieses Verhalten wird durch die Oszillation von Adsorptivteilchen zwischen benachbarten Plätzen oder um eine Gleichgewichtslage herum erklärt. Allgemein nimmt es mit steigender Temperatur und Feldstärke zu.

Die Temperaturempfindlichkeit für die NH_3 -Adsorption bestätigten Bergeret u.a.¹¹⁸⁾ in "probe-hole"-Messungen an Mo-Spitzen. Sie fanden bei 200 K für die (100)-Fläche eine Erniedrigung der Austrittsarbeit um 1,75 eV und bei 300 K eine um 1,0 eV.

3.4.3 Desorptionsversuche

Weil der Emissionsstrom exponentiell von der Austrittsarbeit abhängt, kann man die Desorptionstemperatur für ein Adsorbat bestimmen, wenn bei einer bestimmten Spitzenspannung der Emissionsstrom in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird. Eine flächenspezifische Desorption kann in der Feldemission auf einfache Weise nicht nachgewiesen werden, weil die adsorbierten Teilchen leicht zu der Fläche mit der kleinsten Desorptionsenergie wandern d.h. die Diffusionsenergie wird im allgemeinen kleiner als die Desorptionsenergie sein.

Von Kempin⁹⁾ sind die Desorptionstemperatur für H_2 und CO auf Iridium mittels Gesamtstrommessungen zu 380 bzw. 550 K bestimmt worden. Er beobachtete einen scharf einsetzenden, starken Anstieg des Emissionsstromes. Seine Werte sind an makroskopischen Ir(111)-Kristallen bestätigt worden^{31,50)}.

Es wurde versucht, auch entsprechende Kurven für die Sauerstoffadsorption aufzunehmen. Jedoch ist in Abb. 3.11 zu erkennen, daß O_2 auch bei höheren Temperaturen nicht in definierter Weise desorbiert. Über 400 K sinkt der Emissionsstrom bis zu einer Temperatur, bei der die Spitze leicht glüht d.h. thermische Emission einsetzt. Dieses Verhalten

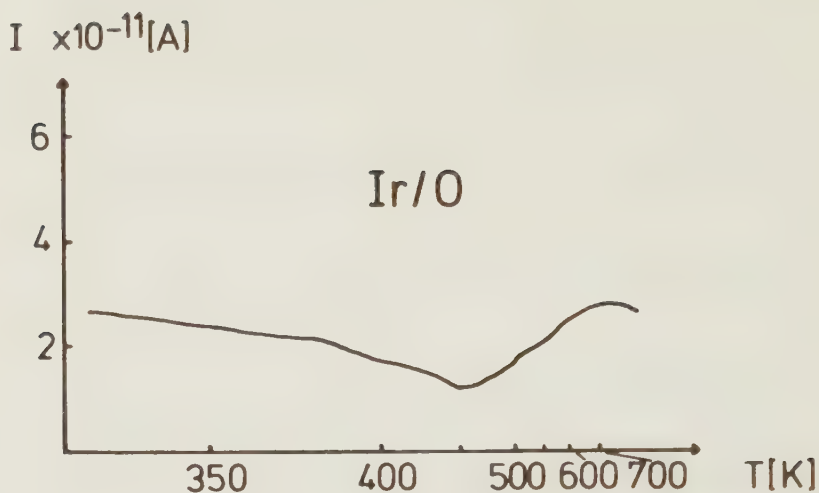


Abb. 3.11 Die Änderung des Emissionsstromes mit der Temperatur für eine mit O_2 bedeckte Iridiumspitze

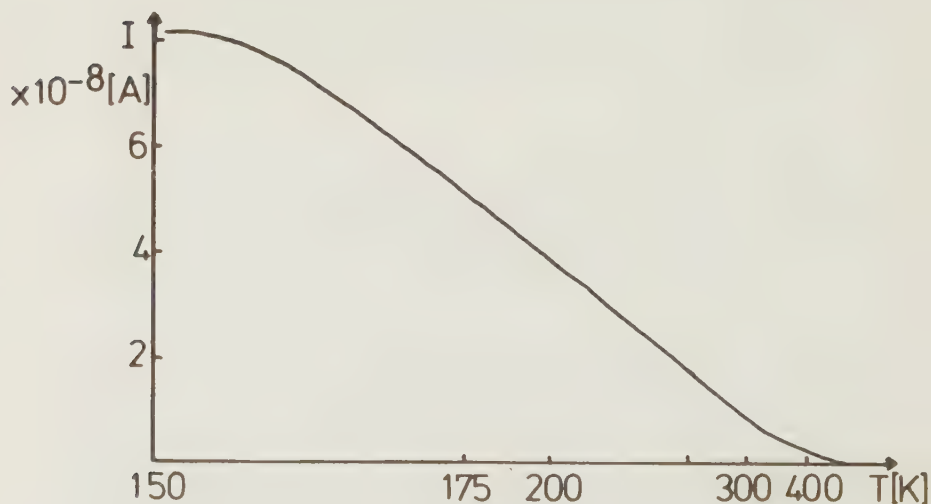


Abb. 3.12 Die Änderung des Emissionsstromes mit der Temperatur für eine mit NH_3 bedeckte Iridiumspitze

bestätigt wiederum die Vorstellung von einer Oxidbildung, die von Zhdan u.a. bei 700 K an Ir(111) durch XPS-Messungen nachgewiesen worden ist⁵¹⁾.

Bei Desorptionsversuchen an einer mit NH_3 belegten Ir-Spitze konnten wir keine scharf einsetzende Desorption beobachten: sie setzte bei etwa 150 K ein und war bei ca. 400 K abgeschlossen (Abb. 3.12). Vermutlich wird die Desorption von einem Zerfall von NH_3 begleitet, wie es auch an Fe(110)-Kristallen von Bosco u.a.¹¹⁶⁾ nachgewiesen wurde. Dort wurde ein breites Desorptionsmaximum bei ca. 240 K beobachtet - eine merkliche Desorption trat allerdings schon bei 150 K ein und sie erstreckte sich bis 350 K.

Die Genauigkeit unserer Temperaturbestimmung lag bei $\pm 5\%$. Sie wird im wesentlichen dadurch begrenzt, daß die Ir-Spitze auf den Haltedraht, der durch Widerstandsheizung erwärmt wird, aufgepunktet ist. Durch diesen Vorgang treten leicht lokale Widerstandsänderungen auf.

3.4.4 Änderung des präexponentiellen Faktors bei Adsorption

Außer in der Steigung ist die Austrittsarbeit auch im präexponentiellen Faktor der FN-Gleichung enthalten. Nach dem einfachen FN-Modell ist jedoch nur eine sehr geringe Änderung dieses Faktors zu erwarten. Entsprechend Gl.3.14 kann für eine Erhöhung der Austrittsarbeit von 5,0 auf 6,5 eV eine Verschiebung von $\log P = -0,1$ berechnet werden. Diese Änderung liegt an der Grenze der Meßgenauigkeit - tatsächlich wurden aber in dieser Arbeit 10mal höhere Werte gemessen:

Ein schon erwähntes Modell von Menzel und Gomer²⁷⁾ nimmt die Polarisierung adsorbierter Teilchen durch das elektrische Feld an (feldabhängige Austrittsarbeit!) und gestattet die Berechnung von $\Delta \log P$, wenn die Polarisierbarkeit und die relative Dielektrizitätskonstante des Adsorptivs bekannt sind. In der Tab. 3.2 sind die gemessen und

Fläche	100	110	210	113	Ges. gem.	Ges. ber.
$\log P_H$	+0,3	-0,15	+0,1	± 0	+0,1	-0,84
$\log P_O$	-0,25	-0,85	-1,8	-0,05	-1,0	-1,4

Tab. 3.2 Änderung des präexponentiellen Faktors der FN-Gleichung nach der Adsorption

nach diesem Modell berechneten Werte gegenübergestellt. Es wurden die Polarisierbarkeiten von freien Teilchen eingesetzt und als Werte der Dielektrizitätskonstante die von Flüssigkeiten angenommen⁵²⁾:

	$\alpha [A^3]$	ϵ	
H:	0,8	1,2	
O:	1,5	1,5	$(N \approx 10^{15} \text{ Teilchen/cm}^2)$

Man wird nicht erwarten können, daß dieses Modell mehr als eine Abschätzung von Vorzeichen und Größenordnung ermöglicht (ein Einfluß der spezifischen Oberfläche ist kaum abzuschätzen). Für Sauerstoff stimmen die gemessenen mit den berechneten Werten etwa überein, während für Wasserstoff auch positive Werte auftreten. Die Ursache dafür kann in der sehr geringen Elektronegativitätsdifferenz von H zu Ir liegen (das Modell von Menzel und Gomer gilt nur für elektronegative Adsorptive).

3.4.5 Die Größe der emittierenden Fläche

Wenn der Abstand zwischen Spitze und Leuchtschirm 40 bis 60 mm beträgt und die Spitze einen Radius von 500 bis

1000 Å besitzt, muß nach geometrischen Überlegungen ein "probe-hole" mit 1,5 mm Durchmesser eine emittierende Fläche von 120 bis 2550 Å² erfassen. Nach der FN-Theorie kann die emittierende Fläche über die Hilfsgröße $K = m/V$, die mit der Stromdichte korreliert wird, bestimmt werden. Dabei erhielten wir Flächengrößen zwischen 70 bis 4000 Å². Die Übereinstimmung ist also befriedigend.

Für die emittierende Fläche der gesamten Spitze ermittelten wir Werte zwischen 95 000 und 180 000 Å². Diese sind zwar erheblich geringer als die Oberfläche einer Halbkugel mit dem Radius $r = 500 \text{ Å}$ ($1\,500\,000 \text{ Å}^2$), aber dies ist plausibel, weil der Rand einer Spitzenfront kaum noch emittiert.

Manche Autoren versuchen⁵³⁾ aus der Änderung der emittierenden Fläche nach der Adsorption Schlüsse auf deren Charakter zu ziehen. Allerdings ist bis jetzt noch kein physikalisch sinnvoller Zusammenhang bekannt und deshalb wurden in dieser Arbeit derartige Versuche nicht unternommen.

3.4.6 Koadsorptionsversuche

Während man bei den Desorptionsversuchen an die Spitze eine konstante Spannung anlegte und den Einsatz einer drastischen Änderung des Emissionsstromes mit der steigenden Temperatur beobachtete, kann man umgekehrt einen bestimmten Emissionsstrom (hier $5 \cdot 10^{-8} \text{ A}$) vorgeben und die Spannung verfolgen, die ihn hervorruft. Diese Methode liefert ähnliche Daten wie die Bestimmung der Austrittsarbeit und ist zugleich wesentlich schneller.

Auf diese Weise konnten die Koadsorptionsprozesse von O₂ und H₂ und von O₂ und CO an Iridiumoberflächen verfolgt werden; denn die Austrittsarbeit ist ein empfindlicher Parameter für den Grad und die Art der Bedeckung von Koadsorbaten. Diese Messungen wurden für die gesamte Spitze durchgeführt, indem diese zunächst vollständig mit einem

Gas bedeckt, abgepumpt und anschließend das zweite Gas in kleinen Dosen zugegeben wurde.

Die Wechselwirkung von CO/H_2 wurde mit Hilfe der herkömmlichen "probe-hole"-Technik über die Messung der Austrittsarbeit an der $\text{Ir}(110)$ -Fläche untersucht. In diesem Zusammenhang muß aber darauf hingewiesen werden, daß der Vergleich mit den aus anderen Methoden erhaltenen Aussagen nur bedingt möglich ist: die Flächen auf einer Feldemissionspitze enthalten viele Stufen und können daher eine andere Reaktivität aufweisen als die großen Flächen auf Metalleinkristallen.

a) Die Wechselwirkung von Sauerstoff und Wasserstoff

In Abb. 3.13 und 3.14 sind eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen für die Oxidation von vorbelegtem Wasserstoff bzw. die Reduktion von vorbelegtem Sauerstoff dargestellt.

Bei Raumtemperatur erreichen die Spannungen schnell den Wert, der notwendig ist, um die gleiche Emission bei der Belegung mit dem konkurrierenden Reaktanten zu erreichen. Beide Reaktionen sind bei einer Zugabe von ca. 5 L des zweiten Reaktanten abgeschlossen, wobei allerdings die Reduktion von adsorbiertem Sauerstoff eine Induktionsperiode benötigt. Man kann also annehmen, daß bei dieser Temperatur die Bildung und anschließende Desorption von Wasser stattfindet. Die entstehenden leeren Oberflächenplätze werden dann durch den Reaktionspartner besetzt.

Bei tieferen Temperaturen sind die beiden Reaktionen gehemmt: es existiert offensichtlich eine Aktivierungsenergie, welche die Abreaktion bei niedrigen Temperaturen verhindert. Die Oxidation von vorbelegtem Wasserstoff setzt bei 150 K aus, während die Reduktion von vorbelegtem Sauerstoff sich schon früher verlangsamt und bei 190 K aufhört. Es kann

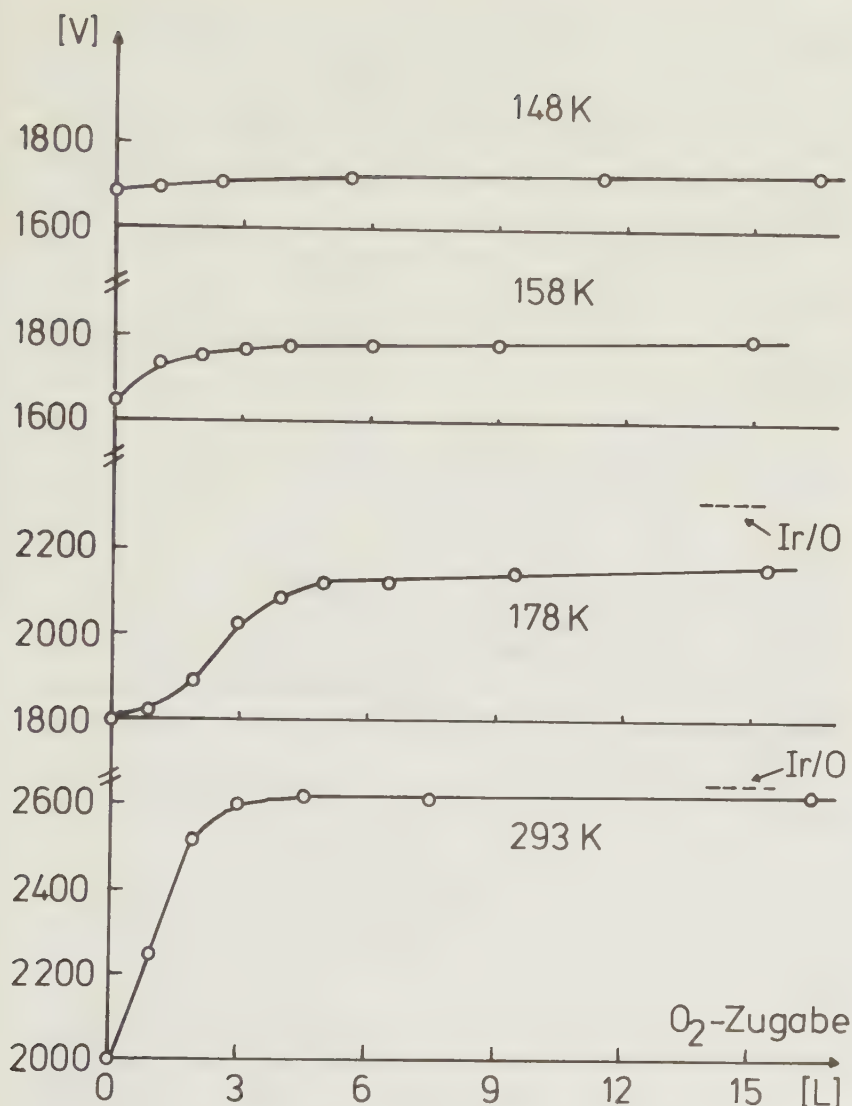


Abb. 3.13 Die Emitterspannungen bei konstantem Emissionsstrom während der Zugabe von O_2 zu einer mit H_2 belegten Ir-Spitze

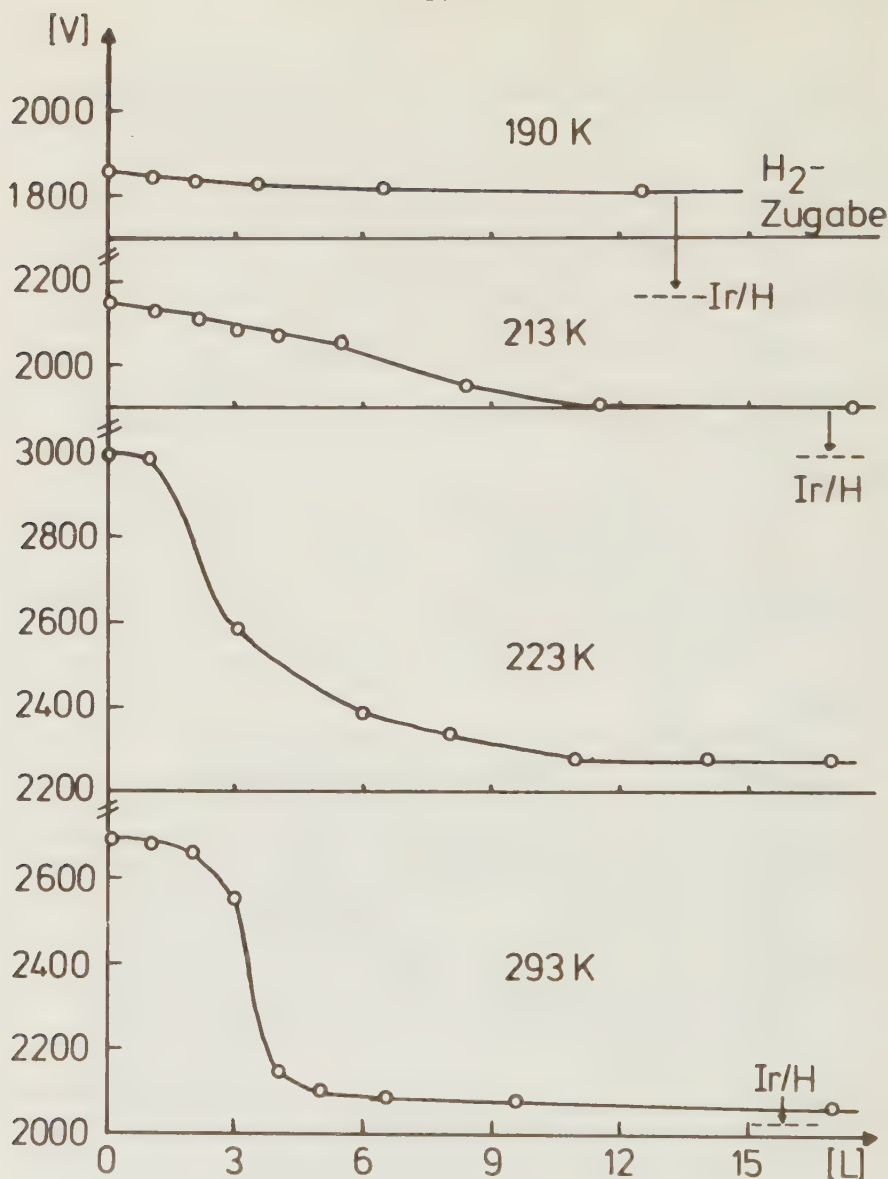


Abb. 3.14 Die Emitterspannungen bei konstantem Emissionsstrom während der Zugabe von H₂ zu einer mit O₂ belegten Ir-Spitze

also geschlossen werden, daß die Wasserbildung unter "steady-state"-Bedingungen, d.h. man arbeitet mit einer Mischung von H_2 und O_2 , erst bei über 200 K merklich einsetzt.

Norton⁵⁴⁾ hatte die Knallgasreaktion auf Platin untersucht, indem er im XPS-Spektrum das O 1s-Signal verfolgte. In Übereinstimmung mit unseren Messungen fand er, daß bei 200 K Sauerstoff den adsorbierten Wasserstoff verdrängt (bei tieferen Temperaturen führte er diese Reaktion nicht durch). Versuchte er den adsorbierten Sauerstoff zu reduzieren, stellte er fest, daß bei 140 K eine Reaktion einsetzt. Dabei entstand ein neues O-Spezies, das bei 160 - 170 K desorbiert. Er beobachtete hier ebenfalls eine Induktionsperiode. Allerdings stellten Netzer und Kneringer⁵⁵⁾ am gleichen Metall fest, daß ein Teil des Wassers bis 600 K gebunden bleibt.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß über 200 K die Abfolge der Koadsorption keine entscheidende Rolle spielt und die Bildung von Wasser eintritt. Jedoch legen die Messungen bei tieferen Temperaturen nahe, daß ein komplizierter Reaktionsmechanismus zu erwarten ist.

b) Die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid und Sauerstoff

Bei der Koadsorption von CO und O_2 auf Iridium trat keine Reaktion ein, wenn man die Spitze zunächst mit CO belegte und dann O_2 anbot. Erst in dem Temperaturbereich, in dem CO desorbiert (ab 540 K) erhöhte sich die Austrittsarbeit merklich.

Eine Vorbelegung mit CO verhindert also die Aufnahme von O_2 . Dies bedeutet jedoch nicht, daß CO stärker als O gebunden wird, wie die obigen Desorptionsversuche gezeigt haben⁹⁾. Dieselben Beobachtungen machten Klüppers und Plagge auf einer makroskopischen Ir(111)-Fläche^{56,57)}.

Der Abb. 3.15 kann man entnehmen, daß adsorbierter O_2 re-

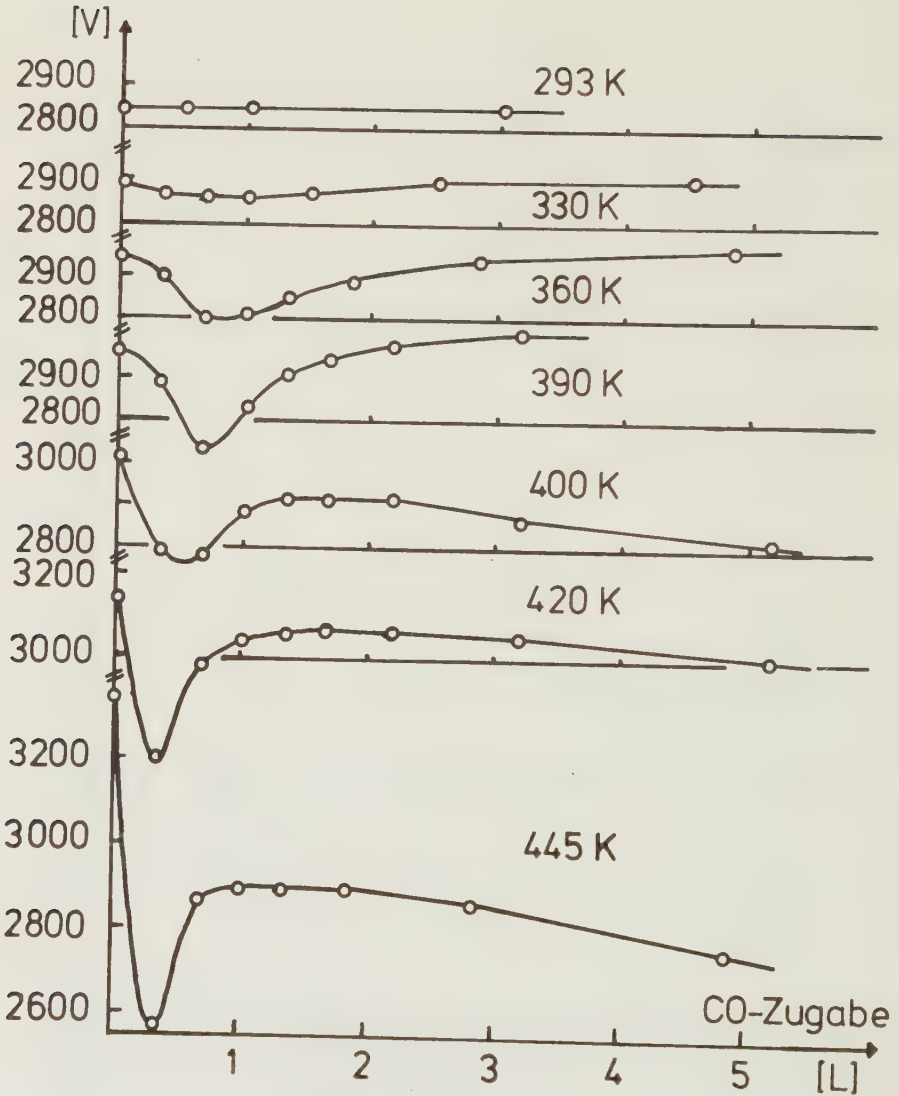


Abb. 3.15 Die Emitterspannungen bei konstantem Emissionsstrom während der Zugabe von CO zu einer mit O_2 belegten Ir-Spitze

agiert, wenn man ihm mehr als 1 L CO anbietet: ab ca. 400 K erniedrigt sich die Austrittsarbeit, was auf eine Reaktion des vorbelegten O_2 mit CO zu CO_2 und eine Belegung der freien Plätze mit CO schließen läßt. Diese Vermutung wird durch XPS-Untersuchungen an Ir(111)-Kristallen bestätigt⁵⁸⁾.

Interessanterweise tritt bei den Meßkurven im Bereich niedriger Dosen von CO-Zugabe ein Minimum der Austrittsarbeit auf, welches sich mit steigender Temperatur stärker ausbildet und in den Bereich kleinerer Dosen verschiebt. Es muß also in der Koadsorptionsphase ein Übergangszustand vor der eigentlichen Reaktion existieren, was in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Zhadan u.a.⁵⁸⁾ steht. Diese Autoren nehmen für die Oxidation von CO einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus an, bei der beide Komponenten adsorbiert werden und in der Adsorptionsphase miteinander reagieren.

c) Die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff

Hier wurde durch die Aufnahme von FN-Geraden die Änderung der Austrittsarbeit bei der Koadsorption von CO und H_2 auf der Ir(110)-Fläche verfolgt. Mit Hilfe dieser aufwendigen Methode wäre es auch möglich, die Reaktivität von verschiedenen Flächen miteinander zu vergleichen.

Belegt man die Spitze bis zur Sättigung mit CO und gibt dann H_2 in steigenden Dosen hinzu, konnte weder bei 150 K noch bei 293 K eine Änderung der Austrittsarbeit beobachtet werden. Dies heißt, daß adsorbiertes CO die Adsorption von H_2 völlig verhindert.

Sättigt man umgekehrt zuerst die Spitze mit H_2 , stellt man zunächst eine Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit-änderung fest: sie fiel von +0,2 eV bei 293 K auf +0,05 eV (Grenze der Meßgenauigkeit!) bei 148 K. Vermutlich wechselt der Bindungszustand im Adsorbat.

Bei Raumtemperatur bewirkt die Zugabe von CO eine Erhöhung der Austrittsarbeit um 0,6 eV, so daß die gesamte Änderung 0,8 eV beträgt, wie es für die mit CO belegte Ir(110)-Fläche bestimmt worden ist⁹⁾. Es findet also bei dieser Temperatur eine schnelle Verdrängung des adsorbierten H_2 durch CO statt (siehe Abb. 3.16):

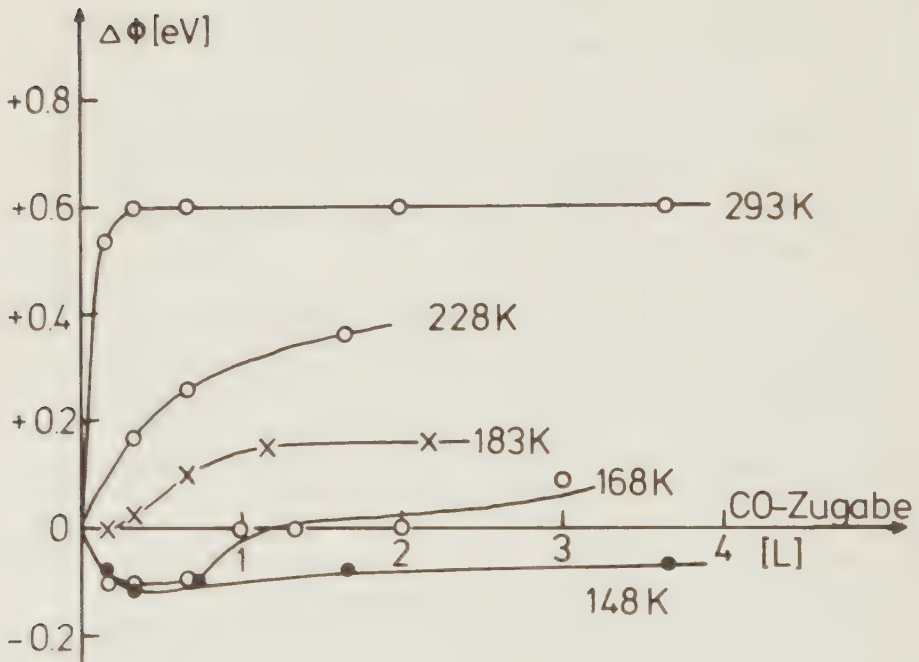


Abb. 3.16 Die Änderung der Austrittsarbeit bei der Zugabe von CO zu einer mit H_2 vorbelegten Ir-Spitze

Diese Verdrängungsreaktion geht bei tieferen Temperaturen zurück: bei 168 K und 148 K verursacht die CO-Zugabe sogar eine Erniedrigung der Austrittsarbeit; bei 168 K existiert eine Minimum in der $\Delta\phi$ -Kurve, während bei 148 K die Verdrängungsreaktion praktisch nicht mehr stattfindet. Dort bleibt die Änderung der Austrittsarbeit durch die Koadsorption negativ und der absolute Wert der Austrittsarbeit kommt demjenigen der reinen Spitze nahe. Wenn also CO allein die Austrittsarbeit erhöht, muß man schließen, daß die Koadsorptionsphase aus CO und H ein umgekehrtes effektives Dipolmoment besitzt.

Ein Ergebnis, welches diese Erklärung belegt erhält man, wenn der Emissionsstrom von der mit 15 L H_2 und 6 L CO belegten Ir-Spitze bei konstanter Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird: der Emissionsstrom sank d.h. die Austrittsarbeit stieg kontinuierlich von 150 K bis zur Desorptionstemperatur von CO, bei der sie plötzlich abnahm. Die Abb. 3.17 zeigt solch eine Meßkurve; sie ist geglättet worden, weil sich Unregelmäßigkeiten aus Emissionsschwankungen ergaben und nicht reproduzierbar waren.

Man kann also annehmen, daß bei tieferen Temperaturen CO und H nebeneinander auf der Spitze vorliegen und mit steigender Temperatur H_2 unter dem Einfluß des koadsorbierten CO kontinuierlich desorbiert, so daß zuletzt eine nur mit CO belegte Spitze vorliegt.

In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen, konnte dieser Abfall des Emissionsstromes nicht festgestellt werden, wenn man die Spitze bei Raumtemperatur mit H_2 belegte und auch nur eine geringe Dosis (0,35 L) CO anbot. In Abb. 3.18 erkennt man das normale Desorptionsbild für eine mit CO belegte Ir-Spitze.

Die Reaktion von CO mit H_2 findet in der Fischer-Tropsch-Synthese, die heute wieder aktuell ist, eine wesentliche

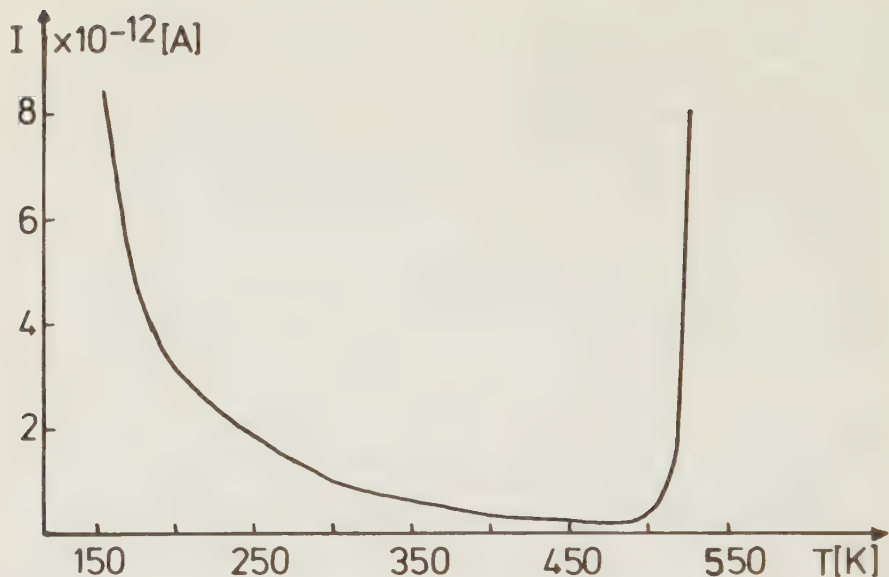


Abb. 3.16 Temperaturabhängigkeit des Emissionsstromes für eine bei 150 K mit $\text{CO}+\text{H}_2$ belegte Ir-Spitze

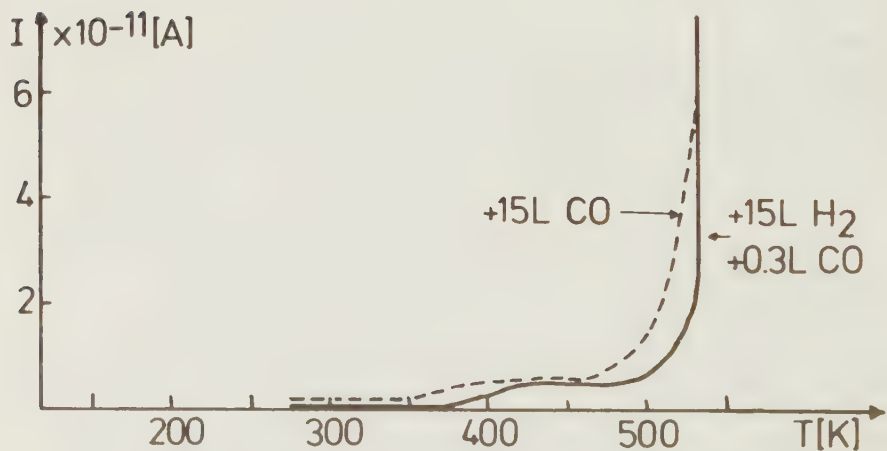


Abb. 3.17 Temperaturabhängigkeit des Emissionsstromes für eine bei 293 K mit $\text{CO}+\text{H}_2$ belegte Ir-Spitze

Anwendung. Dabei leitet man H_2 und CO im Verhältnis 2:1 bei $200^\circ C$ über einen Kobaltkontakt und erhält ein Gemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe⁵⁹⁾

Übereinstimmend mit unseren Messungen konnte an Ni- und Pd-Kristallen^{60,61)} nachgewiesen werden, daß diese Reaktion erst bei Temperaturen einsetzt, bei denen CO desorbiert bzw. sich zersetzt (über 450 K zersetzt sich CO schnell auf Ni-Oberflächen). Dort wurde an Hand von LEED-Daten gefunden, daß bei tiefen Temperaturen eine geordnete Koadsorptionsphase aus CO und H vorliegt, die sich, wie in der thermischen Desorptionsspektroskopie festgestellt, bei Erwärmung in eine reine CO-Phase umwandelt.

Diese Verdrängungsreaktion wurde auch an Rutheniumspitzen nachgewiesen⁶²⁾. Andererseits konnte aus UPS-Spektren⁶⁰⁾ geschlossen werden, daß keine elektronische Wechselwirkung in der Koadsorptionsphase zwischen CO und H vorhanden ist - es wurden auch keinerlei Reaktionsprodukte gefunden.

4. Feldelektronenenergieverteilung

4.1 Einleitung

Bei der Charakterisierung des Feldemissionsstromes mit Hilfe der Austrittsarbeit treten gelegentlich Anomalien auf. So stellten Hellwig und Block⁵³⁾ fest, daß nach der Belegung von Wolframspitzen mit Methan bei 78 K bzw. mit starker Methanbelegung bei 298 K der Emissionsstrom stieg, obwohl zugleich die Austrittsarbeit zunahm - der präexponentielle Faktor war größer als Null. Eine Austrittsarbeitserhöhung auf Grund einer Dipolschicht im Adsorbat bzw. durch feldinduzierte Dipole kann klassisch betrachtet aber nur mit einem Absinken des Emissionsstromes und einer Erniedrigung des präexponentiellen Faktors einhergehen. Deshalb haben diese Autoren für den Fall einer Emissionserhöhung bei $\Delta\phi > 0$ und $\Delta \log P > 0$ auf eine Resonanzemission geschlossen, die durch Energieniveaus innerhalb der Oberflächenschicht hervorgerufen wird.

Dieses Versagen der klassischen FN-Theorie beruht auf deren vereinfachenden Annahme, daß die Emissionsstromdichte nur durch die zwei Parameter ϕ und F bestimmt sei. Für manche Fälle ist diese Vorstellung jedoch zu einfach: beim Vorliegen von Oberflächenzuständen im Spitzenmaterial können sich neben der Höhe und Breite des Oberflächenpotentials auch dessen Gestalt ändern; nach der Adsorption von Fremdstoffen kann Resonanztunnelung in der Weise eintreten, daß ein Elektron über Resonanzwechselwirkung mit einer Wellenfunktion des Adsorbats vom Metall ins Vakuum tunnelt.

Solche Vorgänge können durch die Messung der Energieverteilung von feldemittierten Elektronen näher untersucht werden. Das Prinzip der Meßanordnung ist in der Abb. 4.1 angegeben, in der der Potentialverlauf für einen Gegenfeldanalysator dargestellt ist. Mißt man den Emissionsstrom in Abhängigkeit von der Potentialdifferenz zwischen

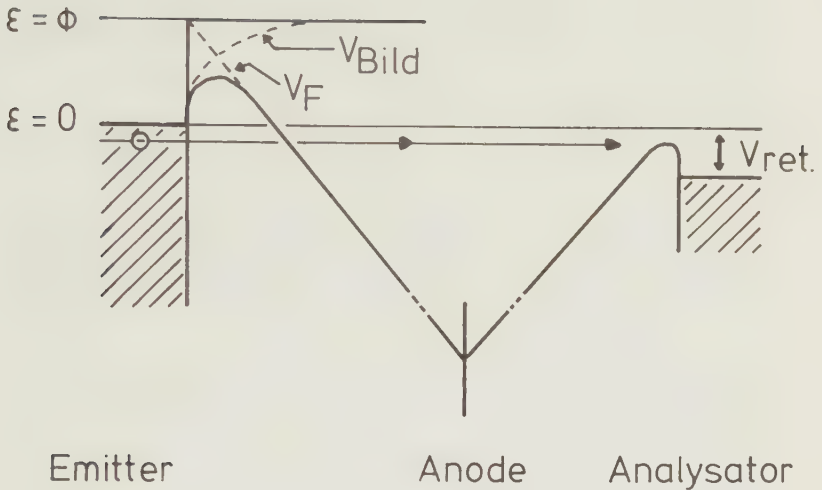


Abb. 4.1 Die Anordnung und der Potentialverlauf eines Gegenfeldanalysators

Emitter und Analysator erhält man die Gesamtenergieverteilung (TED). Diese Größe ermöglicht die interessantesten Aussagen in der Feldemission.

Die ersten Messungen zur Energieverteilung wurden 1931 von Henderson und Badgley⁶³⁾ und 1935 von Dahlstrom u.a.⁶⁴⁾ und Müller⁶⁵⁾ durchgeführt. Das Auflösungsvermögen ihrer spärlichen Analysatoren war jedoch relativ schlecht, so daß diese Autoren wegen der großen gemessenen Halbwertsbreite auf die Normalenergieverteilung (NED) schlossen. Die NED berücksichtigt die Verteilung der kinetischen

Energie von Elektronen mit einem Impuls senkrecht zur Spitzenoberfläche. Sie kann jedoch nur in einer planparallelen Anordnung von Emitter und Kollektor gemessen werden - also nicht mit der spärlichen Geometrie einer Feldemissionsspitze.

Allerdings konnte in diesen Versuchen die Annahme der FN-Theorie bestätigt werden, daß die tunnelnden Elektronen aus der Nähe des Fermi-niveaus stammen. Erst 1959 bauten Young und Müller⁶⁶⁾ einen verbesserten Gegenfeldanalysator, mit dessen Hilfe sie die tatsächlichen Gesamtenergieverteilungskurven maßen, die im Anschluß daran von Young erstmalig berechnet worden sind⁶⁷⁾.

Ausführliches Material für die Theorie und Praxis der TED ist in größeren Arbeiten von Swanson und Bell⁶⁸⁾ und von Gadzuk und Plummer⁶⁹⁾ angegeben.

4.2 Theoretische Grundlagen

Die Grundgleichungen der TED gelten für ein mit diskreten Atomrümpfen nicht wechselwirkendes, freies Elektronengas, in dem ein Energiekontinuum vorliegt. Sie werden im folgenden behandelt, um im Anschluß daran die eigentlich interessierenden Abweichungen bezüglich der Bandstruktur und Adsorption zu diskutieren.

4.2.1 Die Gesamtenergieverteilung

In der Gl. 3.4 dieser Arbeit ist die eindimensionale, allgemeine Form der FN-Gleichung bereits dargestellt worden:

$$J = \int_{V_p}^{\infty} N(W) D(W) dW \quad (4.1)$$

$D(W)$ ist die Durchdringungswahrscheinlichkeit für das tunnelnde Elektron. Sie gilt auch für die Gesamtenergieverteilung, da sie nur von der Normalenergie W senkrecht zur Grenzfläche abhängig ist:

$$D(W) = D \left[\left(E - \frac{p_y^2}{2m} - \frac{p_z^2}{2m} \right) + V(x) \right] \quad (4.2)$$

$E_{\text{kin}} \qquad \qquad + E_{\text{pot}}$

Nach dem Modell des freien Elektronengases bleiben die Gesamtenergie E und die Normalenergie W während des elastischen Tunnelprozesses erhalten. Die Gesamtenergieverteilung kann also in ihrer allgemeinen Form als Produkt der Flächenstoßrate $N(W, E)$, die von der Normal- und Gesamtenergie abhängig ist, und der Tunnelwahrscheinlichkeit $D(W)$ angegeben werden, wenn man über die möglichen Werte von E, W integriert:

$$\frac{dJ}{dE} = J'(E) = \int_0^{E,W} N(E,W) D(W) dW \quad (4.3)$$

Aus der Fermi-Dirac-Statistik erhält man für die Auftreffrate $N(W,E)$ von Elektronen aus dem "Fermisee" auf die Grenzfläche pro Zeit- und Flächeneinheit⁶⁷⁾:

$$N(W,E) = \frac{4\pi me}{h^3} \left\{ \exp \left[\frac{(E - E_F)/kT}{1} \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (4.4)$$

Damit erhält man als Gesamtenergieverteilung für ein freies Elektronengas:

$$\frac{dJ}{dE} = J'(E) = \frac{4\pi me}{h^3 \left\{ \exp \left[\frac{(E - E_F)/kT}{1} \right] + 1 \right\}} \int_0^{E,W} D(W) dW \quad (4.5)$$

Als nächstes muß die Transmissionswahrscheinlichkeit $D(W)$ bestimmt werden. Dies kann nur in einer Näherungslösung geschehen, in der entweder eine exakte Lösung für eine grobes Modell der Potentialbarriere oder eine angenäherte Lösung für ein möglichst genaues Modell angegeben wird. Den ersten Weg hatten Fowler und Nordheim²¹⁾ beschritten, als sie die eindimensionale Schrödingergleichung für ein einfaches Dreieckspotential (aus der Überlagerung einer Potentialstufe und dem elektrischen Feld) lösten.

Die heute übliche WKB-Näherung geht den zweiten Weg. Anschaulich kann man sich vorstellen, daß der Tunnelprozeß um so leichter verläuft, je geringer die Höhe und Breite der Potentialbarriere ist:

$$D \sim e^{-A}; \quad A \approx \int_{x_1}^{x_2} k(x) dx \quad (4.6)$$

A ist die Fläche unter der Kurve des Wellenvektors $k(x)$, das sogenannte Phasenintegral. x_1 und x_2 sind die klassischen Umkehrpunkte an der Stelle $V(x) = W$. Für die Transmissionswahrscheinlichkeit ergibt die WKB-Rechnung:

$$D(W) = \exp \left\{ - \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{8m}{\hbar^2} \right]^{1/2} [V(x) - W]^{1/2} dx \right\} \quad (4.7)$$

Vorausgesetzt ist, daß die Ausbreitung des Potentials klein verglichen mit der Wellenlänge des tunnelnden Elektrons ist.

Der Exponent von Gl. 4.7 kann in einer Potenzreihe entwickelt werden (bei einer kleinen Differenz $W - E_F$) und man erhält die angenäherte Tunnelwahrscheinlichkeit:

$$D_{\text{WKB}}(W) \approx \exp \left[-c + (W - E_F)/d \right] \quad (4.8)$$

wobei

$$c = \frac{4}{3} \cdot \frac{v(y)}{\hbar} \cdot \left[\frac{\Phi 2me}{F} \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

$$d = \frac{\hbar e F}{4\pi(2m\Phi)^{1/2} t(y)} \quad (4.10)$$

und $v(y)$, $t(y)$ Bildkraftkorrekturen für die Potentialbarriere sind.

Die Gleichung 4.8 führt die Emissionsdichte auf die wesentlichen Größen Φ und F zurück. Umgekehrt schließt man aus der Emissionscharakteristik (Teil 3 dieser Arbeit) auf eine Austrittsarbeit, die aber nicht unbedingt der thermodynamischen Vorstellung von ihr entsprechen muß. Denn die bloße Energiedifferenz zwischen einem Elektron am Fermi-niveau und einem ruhenden Elektron außerhalb des Metalls

beinhaltet nicht den Tunnelweg des Elektrons, der für die Tunnelwahrscheinlichkeit entscheidend ist. Also ist die Austrittsarbeit in der Feldemission eher eine Aussage über die Wechselwirkung eines Elektrons mit einer Potentialbarriere als eine Energiedifferenz.

Setzt man Gl. 4.8 in Gl. 4.5 ein und integriert, erhält man die Gesamtenergieverteilung:

$$\frac{dJ}{d\epsilon} = J'(\epsilon) = \frac{J_0}{d} \frac{\exp \epsilon/d}{\exp (\epsilon/kT) + 1} \quad (4.11)$$

$$\text{mit } \epsilon = E - E_F$$

$$\text{und } J_0 = \frac{4\pi med^2}{h^3} e^{-c} \quad (4.12)$$

J_0 ist die Stromdichte bei 0 K d.h. sie ist ein Ausdruck für die FN-Beziehung, die durch Ersetzen von c, d in die oft gebräuchliche Gleichung:

$$\ln \frac{I}{V^2} = \ln A - \frac{B\phi^{3/2}}{V} \quad (4.13)$$

umgewandelt werden kann.

4.2.2 Die reale Feldelektronenenergieverteilung

Die Unterstellung im vorigen Abschnitt, daß in der Feldemissionsspektroskopie die Gesamtenergieverteilung gemessen wird, ist nicht unmittelbar einleuchtend. Denn die Tunnelwahrscheinlichkeit wird doch durch den radialen (=normalen) Impuls des Elektrons bestimmt und nicht durch den Gesamtimpuls.

Die Analysatoren haben notwendigerweise eine spärliche Geometrie, da als Emmitter feine Spitzen benutzt werden, um hohe Feldstärken zu erhalten. In den dazugehörigen Radialfeldern ist der Drehimpuls des Elektrons eine Erhaltungsgröße:

$$M = mrv_T(r) = \text{konst.} \quad (4.14)$$

Die Konstante wird durch die ursprüngliche Transversalgeschwindigkeit (bei r_0) bestimmt:

$$M = mr_0 v_T(r_0) \quad (4.15)$$

Daraus ergibt sich für v_T und E_T in Abhängigkeit von r (= Abstand des Elektrons von der Spitze):

$$v_T(r) = v_T(r_0) \frac{r_0}{r} \quad (4.16)$$

$$E_T(r) = E_T(r_0) \left(\frac{r_0}{r} \right)^2$$

Aus der letzten Beziehung ist zu entnehmen, daß schon in einem Abstand von $r = 10 r_0$ von dem Emmitter nur noch 1 % der ursprünglichen transversalen Energie vorhanden ist. Weil die Gesamtenergie eine Erhaltungsgröße ist, bedeutet dies also, daß die transversale Energie rasch in radiale umgewandelt wird. Zugleich nimmt das Feldelektron im Bereich von einigen r_0 schon seine ganze Energie auf, da dort der Feldgradient am größten ist.

Eine Normalenergieverteilung könnte also nur gemessen werden,

wenn man eine ebenen Emitter benutzt und an ihn Spannungen von einigen 100 MV anlegt oder den Kollektor unmittelbar vor der Spitze anbringt (was unmöglich ist).

Weil die Anode gewöhnlich einige cm von der Spitze entfernt ist, hätte ein Elektron, welches in ihrer Nähe eine Transversalenergie von 1 eV hat, bei der Anode nur noch ca. 10^{-10} eV - zugleich erhöht sich die Radialenergie auf 10^3 eV.

Durch elektronenoptische Abbildungen wurden Versuche gemacht, die NED zu messen^{23,70)}. Zwar erhält man dort verbreiterte Energieverteilungen, die jedoch eher einem schlechten Auflösungsvermögen zuzuschreiben sind.

In Abb. 4.2 sind die Normalenergieverteilung bei 0 K und die Gesamtenergieverteilungen bei verschiedenen Temperaturen dargestellt, wie sie schon 1959 von Young berechnet worden sind⁶⁷⁾.

Man erkennt, daß für die TED bei 0 K die Emission scharf bei der Fermienergie einsetzt und mit tieferer Energie exponentiell abfällt (in der logarithmischen Darstellung erhält man also eine Gerade). Bei dieser Temperatur besitzt bei den vorgegebenen Werten von ϕ und F die TED eine Halbwertsbreite von 140 meV und die NED eine wesentlich größere von 480 meV.

Das Maximum der TED sinkt schnell mit steigender Temperatur und verschiebt sich zu tieferen Energien hin. Die Energie für das Maximum der TED liegt bei:

$$E_{\max} = E_{\max}^{T=0} - kT \ln(d/kT - 1) \quad (4.17)$$

während die Halbwertsbreite bei 0 K

$$\delta(0) = \ln 2 d \quad (4.18)$$

beträgt. Aus der Bedeutung von d (siehe Gl. 4.10) läßt sich entnehmen, daß die Halbwertsbreite proportional zum angelegten Feld zunimmt und mit der Quadratwurzel aus der Austrittsarbeit abnimmt.

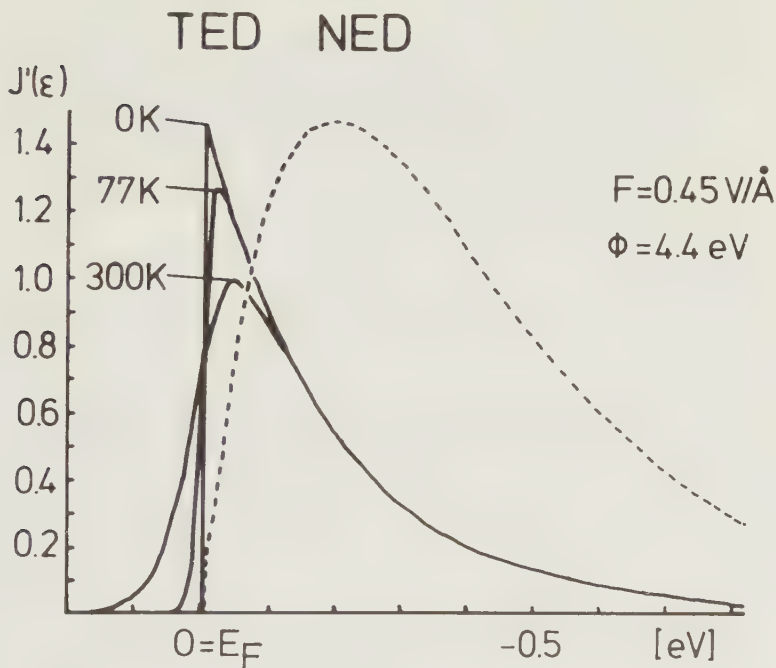


Abb. 4.2 Die Gesamt- und Normalenergieverteilung von Feld-
elektronen

Die Struktur der TED bei höheren Temperaturen läßt sich anschaulich aus der Verschmierung der Fermikante in der Bandstruktur eines Metalles erklären: innerhalb des Leitungsbandes werden Elektronen angeregt und besetzen Energieniveaus oberhalb der Fermienergie. In der FN-Theorie wurde dieser Effekt vernachlässigt. Er gestattet es, die Temperatur der Spitze zu bestimmen, wenn die Feldstärke und Austrittsarbeit bekannt sind (Untersuchung des Nottingham-Effektes!).

4.2.3 Der Einfluß der Bandstruktur

In der Abb. 3.1 ist der eindimensionale Tunnelprozeß für ein freies Elektronengas dargestellt worden. Darin sehen die Elektronen einen konstanten Potentialwall, der an der Oberfläche endet - die Lösung der Schrödingergleichung ergibt ebene Wellen der Form:

$$\psi = e^{ikx} \quad (4.19)$$

wobei k die Wellenzahl bedeutet. Bei der Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit hat man über k zu integrieren und gelangt zu einer exponentiellen Abhängigkeit der $D(W)$ von Flächen gleicher Energie ($E \sim k^2$), die für das freie Elektronengas Kugeln sind.

In realen Systemen hat man dagegen die tatsächliche Zustandsdichte von Metallen zu berücksichtigen. Abb. 4.3 macht anschaulich, daß bei ausgeprägten, lokalisierten Rumpfpotentialen die sich periodisch ändernden Blochwellenfunktionen eine bessere Näherung darstellen. Deren Bedeutung für die Tunnelwahrscheinlichkeit in der Feldemission ist zuerst von Stratton⁷¹⁾ ausführlich diskutiert worden.

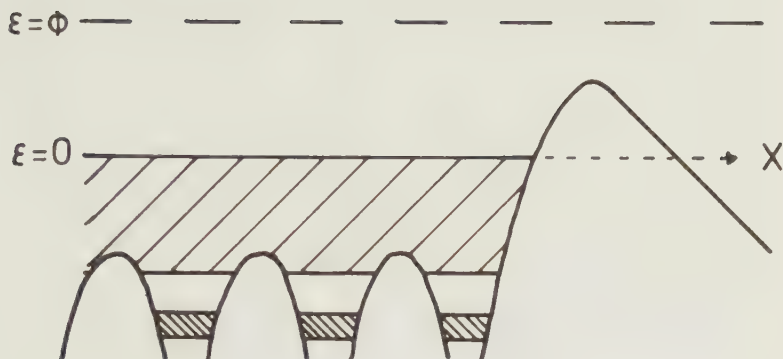


Abb. 4.3 Darstellung eines Blochmetalls mit lokalisierten Rumpfpotentialen

Die Gl. 4.11 muß zu folgendem Ausdruck korrigiert werden:

$$\frac{dJ}{dE} = \frac{4\pi e m f(E)}{h^3} \left[\int_0^E e^{-f(E_x)} \cdot dE_x - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_P \int_0^{E-E_t} e^{-f(E_x)} \cdot dE_x \right] \quad (4.20)$$

wobei $f(E)$ die Energieverteilung im k -Raum angibt und

$$E_x = E - E_t \quad (4.21)$$

darstellt. Das zweite Integral ist das sogenannte "Bandstrukturintegral"; es berücksichtigt die Abhängigkeit der

Tunnelwahrscheinlichkeit vom Winkel φ_p , der die Richtung von $k_t = f(k_y, k_z)$ in einer Ebene senkrecht zur Emissionsrichtung angibt. Nur wenn $E \sim E_t^m$ ist, d.h. wenn man sphärische Flächen gleicher Energie hat, kann es vernachlässigt werden.

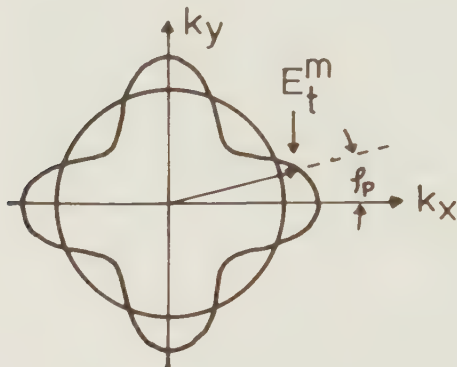


Abb. 4.4 Projektion von Flächen gleicher Energie für ein freies und ein gestörtes Elektronengas

Also noch einmal phänomenologisch erklärt: bei der Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit muß ein Integral eine Rolle spielen, durch welches die Energie der Elektronen im dreidimensionalen Raum ausgedrückt wird. Bei einem idealen, freien Elektronengas stellt solch ein Oberflächenintegral eine Kugel dar, während bei realen Metallen Ausstülpungen vorkommen können, welche die Emission in bestimmten Richtungen bevorzugen. Solche schwierigen Bandstrukturberechnungen sind z.B. von Gadzuk⁷²⁾ und Politzer, Cutler⁷³⁾ über d-Metalle durchgeführt worden.

Es stellt sich nun die Frage, warum in der Feldemission in den meisten Systemen die Näherung des freien Elektronengases anwendbar ist, obwohl die Bandstruktur einen Einfluß auf den Tunnelprozeß von Elektronen hat?

Gadzuk⁷²⁾ hat dazu Rechnungen durchgeführt, die darauf hinauslaufen, das Überlappungsintegral zwischen Wellenfunktionen des Elektrons, das einen Emitter durch Tunneln verlassen hat, und den Blochwellenfunktionen innerhalb des Emitters zu bestimmen. Auf Grund von Symmetrieüberlegungen bezüglich der Metallorbitale stellte er fest, daß sich s-Elektronen wie freie Elektronen verhalten, während demgegenüber d-Elektronen eine um den Faktor 10^{-3} verminderte Wechselwirkung aufweisen.

Allgemein kann man festhalten: je mehr Knotenpunkte ein Orbital hat, desto geringer ist die Überlappung. Weil aber auf der anderen Seite die Zustandsdichte von d-Bändern relativ groß ist -die gerichteten Orbitale treten in starke Metallbindungen ein, was zu schmalen Bändern führt ("tight-binding approximation")- resultiert für s-Elektronen eine ca. 10^2 höhere Tunnelwahrscheinlichkeit als für d-Elektronen. Entsprechend kann man sich auch leicht vorstellen, daß d-Elektronen weniger am elektrischen Leitungsprozeß beteiligt sind.

Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von Hagstrum⁷⁴⁾ bei dem Ionenneutralisationsprozeß überein, der für d-Bänder ebenfalls ein um den Faktor $1/40$ vermindertes Tunneln gegenüber s-Bändern beobachtete. Die Differenz zu dem Feldemissionsfaktor beruht auf dem unterschiedlichen Tunnelweg.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß der Erfolg der FN-Theorie darauf beruht, daß im Tunnelprozeß die Elektronen herausgefiltert werden, die von nichtfreien elektronischen Niveaus stammen. Damit stammen auch gemessene

Energieverteilungen meist von freien Elektronen und man beobachtet die theoretische Energieverteilung. Dieses Verhalten findet man bei den meisten Übergangsmetallen.

Nur wenn scharfe Störbänder (d.h. solche mit hohen Zustandsdichten) dicht am Fermi-niveau liegen, wird man eine Abweichung von dem Verhalten eines freien Elektronengases finden. Zur Untersuchung solcher Strukturen sind hochauflösende, dispersive Analysatoren nützlich.

Der bekannteste Fall in der Feldemission ist Wolfram. Dort sind die d-Bänder verbreitert und weniger stark gebunden, so daß man sichtbare Bandstruktureffekte erwarten kann. Andere Beispiele sind Cu(111)⁷⁵⁾, Mo(100)⁷⁶⁾, Si⁷⁷⁾ und Ge(100)⁷⁸⁾.

4.2.4 Der Einfluß von Oberflächenzuständen

Swanson und Crouser⁷⁹⁾ hatten zuerst eine Schulter in der Energieverteilung von W(100) bei ca. $-0,4$ eV unterhalb des Fermi-niveaus beobachtet. In der Abb. 4.5 ist die TED dargestellt, die Plummer und Gadzuk⁸⁰⁾ mit einem verbesserten Energieanalysator aufgenommen hatten. An ihr sollen einige Schwierigkeiten bei der Diskussion von Feldemissionsspektren erklärt werden.

Bei der Adsorption von auch nur wenig wechselwirkenden Gasen wie Xe verschwinden die deutlichen Peaks bei $-0,4$ und $-1,4$ eV, während die breite Struktur bei $-0,8$ eV erhalten bleibt. Diese Beobachtung legt den Schluß nahe, daß dieser Zustand nicht einer Bandstruktur des Spitzenmaterials entspricht, wie es im vorigen Kapitel diskutiert wurde, sondern eher einem sogenannten Oberflächenzustand. Diese werden durch den integralen Einfluß von Energiebändern, der Austrittsarbeit, dem angelegten Feld und der Dichte der Oberflächenatome bestimmt.

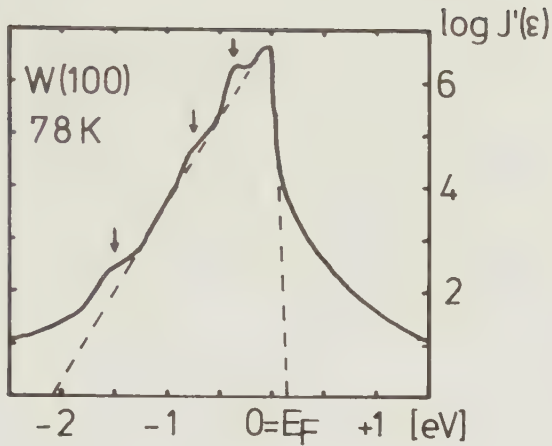


Abb. 4.5 Die TED von feldemittierten Elektronen aus W(100) in der halblogarithmischen Darstellung. Die unterbrochene Linie gibt die theoretische Energieverteilung an

Forstmann⁸¹⁾ hatte Rechnungen über solche Zustände angestellt und kam zu dem Ergebnis, daß sie sich in Bandlücken befinden müssen und in den beiden obersten Atomlagen lokalisiert sind (ein Zustand spaltet an der Oberfläche so auf, daß die resultierenden Terme außerhalb des Bandes liegen). Dies bedeutet zugleich, daß die Oberflächenzustände leicht durch das Experiment (hohes Feld, Spitzenpräparation) beeinflusst werden können.

Für W(100) ist inzwischen gesichert, daß bei -0,4 eV ein Oberflächenzustand vorliegt, der durch Spin-Bahn-Aufspaltung in den d-Orbitalen des Metalls erzeugt wird^{72,80)}, während bei -0,8 eV eine d-Band-Emission auf Grund erhöhter

Zustandsdichte vorhanden ist⁷²⁾. Der Oberflächenzustand wurde von Waclawski und Plummer⁸¹⁾ durch die Photoemission bestätigt.

Die Feldemission gibt immer nur eine Information über die Oberfläche eines Festkörpers. Wenn also eine Struktur in der TED beobachtet wird, muß untersucht werden, inwieweit sie die Zustände im "bulk" repräsentiert. Verunreinigungen und Unordnungszustände können sehr empfindlich in die Meßergebnisse eingehen; ebenso spielt oft eine kritische Mindestgröße der untersuchten Fläche eine Rolle, die notwendig ist, um einen Zustand zu erzeugen.

Der Einfluß der Bandstruktur verhindert auch die absolute Bestimmung der Austrittsarbeit aus der kombinierten Messung von FN-Geraden und der TED. Zwar liefern sowohl das FN-Diagramm (Gl. 3.11) als auch die Halbwertsbreite der TED (Gl. 4.18) eine Aussage über die Austrittsarbeit und den Feldfaktor β ; aber Bandstruktureffekte d.h. nicht-sphärische Fermioberflächen und Oberflächenzustände beeinflussen wesentlich den logarithmischen Abfall in der TED und machen damit den Vergleich zweifelhaft. Diese Einschränkung ist von Todd und Rhodin⁸³⁾ für Wolframspitzen diskutiert worden.

Der schon erwähnte Vergleich von Feldemissions- und Photoemissionsenergieanalysen kann nur unter Vorbehalten durchgeführt werden. Theoretisch wird die Feldemission wesentlich besser verstanden; es kann als gesichert gelten, daß dort die eindimensional gewichtete Zustandsdichte eines Metalls senkrecht zur Oberfläche (ca. 2 - 4 Å davor) gemessen wird. In der Photoemission ist diese Richtungsabhängigkeit nicht vorhanden; zudem hat man dort andere Überlappungswahrscheinlichkeiten und die Intensitätsverteilung in einem Spektrum wird durch die eingestrahlte Photonenenergie beeinflusst (auf Grund unterschiedlicher Überlap-

pung zwischen den Photowellten und der Elektronenwolke vor dem Metall^{84,85)}).

4.2.5 Einflüsse des Adsorbats auf die Feldelektronenenergieverteilung

In der Untersuchung der Chemisorption gehen wesentliche Fragen auf die Beurteilung von Bindungsverhältnissen und auf vorhandene Energieniveaus des Adsorbats. Diese können sich in der Feldemission als elastische Resonanztunnelung äußern, wie Duke und Alferieff⁸⁶⁾ erstmalig nachwiesen: durch adsorbierte Teilchen wird das Oberflächenpotential eines Metalls so verändert, daß z.B. trotz konstanter Austrittsarbeit sich die Tunnelwahrscheinlichkeit drastisch ändert.

In Abb. 4.6 ist das Potentialdiagramm für ein Adsorbatsystem bei einem äußeren Feld dargestellt:

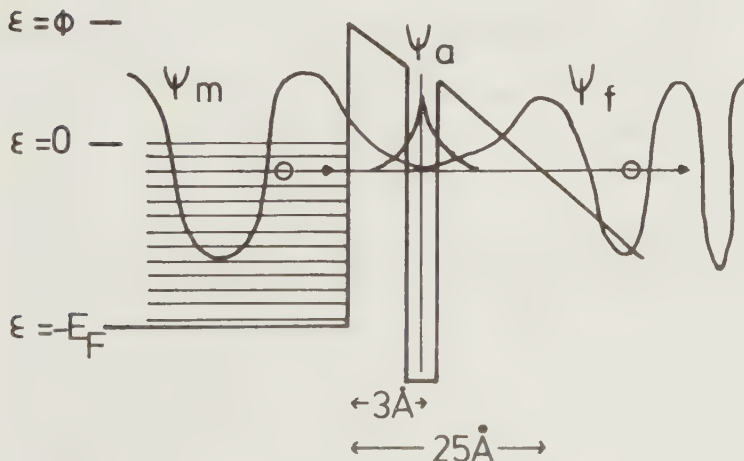


Abb. 4.6 Die Potentialverhältnisse in der Resonanztunnelung mit den Wellenfunktionen des Metalls (ψ_m), des Adsorbats (ψ_a) und des freien Elektrons (ψ_f)

Wenn das Adsorptiv in der Nähe des Fermi-niveaus einen Energiezustand besitzt, kann ein Elektron des Metalls mit der gleichen Energie in Resonanz mit diesem Zustand bevorzugt durch den Potentialwall tunneln. Das Produkt der Übergangswahrscheinlichkeiten $P(m - a)$ mal $P(a - f)$ ist größer als die für direktes Tunneln $P(m - f)$. Dies ist dann der Fall, wenn die Energie des tunnelnden Elektrons der Energie einer stehenden Welle zwischen den zwei Potentialen entspricht. Im Resultat wird man eine Gesamtenergieverteilung erhalten, die eine Struktur bezüglich der Energiezustände im adsorbierten Teilchen enthält.

Duke und Alferieff⁸⁶⁾ untersuchten den Einfluß von metallischen und neutralen Adsorptiven, indem sie ein möglichst einfaches Pseudopotential annahmen (siehe das Rechteckpotential in Abb. 4.6), für das die Schrödingergleichung von:

$$J'_a(\epsilon) = cf(\epsilon) |\langle f | H_T | i, a \rangle|^2 \quad (4.22)$$

H_T : Stromdichteoperator i : initial
 a : atomic f : final

exakt lösbar ist. Das Adsorptiv wurde nur in seinem Einfluß auf das Oberflächenpotential und nicht als Zusatz zum "bulk" betrachtet. Ebenso wurden der dreidimensionale Charakter der Bindung und eine Feinstruktur des Potentials vernachlässigt.

Sie fanden, daß metallische Adsorbate (deren Bindungszustand innerhalb des Leitungsbandes liegt) zu breiten Resonanzen in der Transmissionswahrscheinlichkeit führt, die sich als Peaks in der TED äußern. Man kann sich vorstellen, daß solche Effekte bei schwachen Feldern deutlicher sichtbar sind.

Neutrale Adsorptive sind schwieriger zu behandeln: ihre Bindungszustände können außerhalb des Leitungsbandes liegen und werden mehr durch die Details des Pseudopotentials beeinflusst. Bei schwacher Wechselwirkung (kein expliziter Bindungszustand) wird die Emission erschwert, während sie bei starker Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Elektronenenergie sich erhöhen oder erniedrigen kann (eine Adsorptionsresonanz unterhalb des Leitungsbandes führt zur Antiresonanz). Damit kann z.B. der gleichzeitige Abfall der Austrittsarbeit und der Emission nach der Adsorption von N_2 auf W(100) erklärt werden^{23,87)}.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Theorie nur Resonanzerscheinungen im Pseudopotential behandelt und nicht das Adsorptiv als echte Oberflächenschicht unterstellt.

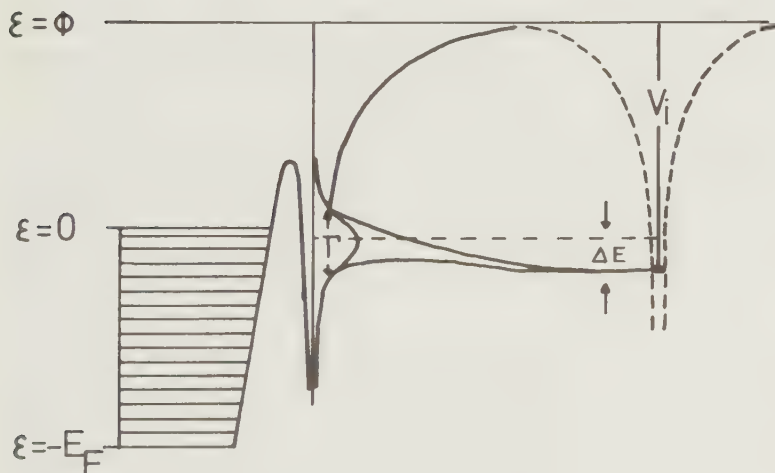


Abb. 4.7 Verhalten des Energieniveaus eines Atoms bei Annäherung an eine Metalloberfläche

Gadzuk⁸⁸⁾ untersuchte den Einfluß der Metalloberfläche auf die Energiezustände des Adsorptivs. In Abb. 4.7 ist dargestellt, wie auf Grund dieser Wechselwirkung sich die energetischen Niveaus verschieben und verbreitern können. Dabei wurde ein äußeres Feld nicht berücksichtigt. Rechts ist das Coulombpotential eines freien Atoms eingezeichnet (V_i). Bei der Annäherung an einen Festkörper verschieben sich gewöhnlich die Niveaus in Richtung höherer Energie; man kann sich dies als Wirkung eines Abstoßungspotentials auf Grund erhöhter Elektronendichte im Adsorbat anschaulich erklären. Die Verbreiterung T hat ihre Ursache in einer verkürzten Besetzungszeit im elektronischen Niveau: durch die Wechselwirkung des adsorbierten Atoms mit dem Festkörper erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Elektron nicht in einem Zustand des Adsorptivs sondern in einem des "bulks" befindet. Diese Unsicherheit im Ort führt nach der Unschärferelation zu einer Verbreiterung des Zustandes.

Die Abb. 4.8 gibt ein idealisiertes Bild für die Feldelektronenspektroskopie. Wenn die Energie des tunnelnden Elektrons innerhalb des Energiebandes des adsorbierten Atoms liegt, ist auf Grund des anziehenden Rechteckpotentials die effektive Potentialbreite wesentlich geringer und man erhält eine erhöhte, differentielle Stromdichte in der TED. Der Resonanzeffekt kann bis auf den Faktor 10^4 ansteigen und ermöglicht sogar den Nachweis von einem einzelnen, adsorbierten Atom auf dem Emitter (z.B. Zr auf W(110)⁸⁹⁾).

Allerdings erhält man nur dann deutliche Abweichungen von der TED eines freien Elektronengases, wenn der Zustand im Adsorbat dicht unter dem Fermi-niveau liegt (bis ca. -1,5 eV) und sehr schmal ist. Gadzuk hat z.B. für s-Bänder einen Wert von $T \approx 1$ eV gefunden - sie werden also kaum sichtbar sein. Dagegen sind d-Bänder gewöhnlich wesentlich schmaler: $T_d \approx 0,1 T_s$.

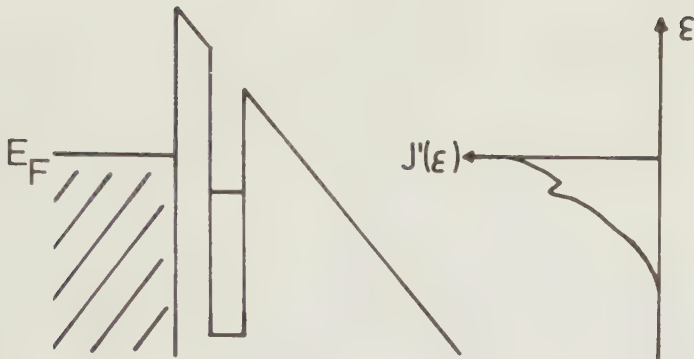


Abb. 4.8 Das Potentialdiagramm und die TED für die Resonanztunnelung in der Feldemission

Insbesondere für die Adsorption von elektropositiven Adsorptiven auf Wolfram gibt es in der Literatur befriedigende Übereinstimmung zwischen errechneten und gemessenen TED-Kurven. Eine eindrucksvolle Rechnung stammt von Gadzuk⁸⁸⁾, der die drei von Plummer und Young⁹⁰⁾ gemessenen Resonanzpeaks in dem System Ba/W voll bestätigen konnte.

4.2.6 Weitere Effekte in der Resonanztunnelung

Bei der Aufnahme von Energieverteilungskurven beobachtet man oft ein Abweichen vom Verhalten eines freien Elektrogases, das mit der Feldstärke zunimmt. Dabei erhält man bis ca. 0,5 eV oberhalb des Fermi-niveaus und auch weit darunter Zählraten, die sich nicht auf einen Untergrund oder Streuelektro-nen zurückführen lassen (siehe Abb. 4.5).

Wahrscheinlich beruht dieser Effekt auf einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung; allerdings ist nicht gesichert, ob er nur während des Tunnelprozesses oder auch im Elektronenstrom zustande kommt⁹¹⁾.

Die Abhängigkeit dieses Effektes von der Stromdichte spricht für die letztere Erklärung. Einen weiteren Mechanismus geben Lea und Gomer⁹²⁾ an, wonach "hot holes" die Bildung von Elektronen mit größerer Tunnelwahrscheinlichkeit verursachen.

Nach der Adsorption von großen organischen Molekülen mit einem delokalisierten π -Bindungssystem (z.B. Pentacen) treten sogar zusätzliche Maxima in der Energieverteilung oberhalb und unterhalb des Fermi-niveaus auf^{93,94)}. Zu- mindest in diesen Fällen nehmen Swanson und Crouser⁹³⁾ an, daß ein Energieaustausch zwischen den tunnelnden Elektronen und der weichen Elektronenhülle des Moleküls mit seinem großen Wirkungsquerschnitt stattfindet. Dabei werden die Elektronen im obersten besetzten Molekülorbital des Adsorptivs angeregt.

Ein zweiter inelastischer Prozeß in der Feldemission ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Die Feldelektronen können den Energiebetrag $\hbar\omega$ an ein mehratomiges Adsorptiv zur Anregung von Schwingungen abgeben und werden dann um diesen Differenzbetrag unterhalb des Fermi-niveaus das Metall verlassen. Flood⁹⁵⁾ hat allerdings berechnet, daß die Abweichungen in der TED bei der Adsorption von kleinen Molekülen nur ca 1 % betragen. Plummer und Bell⁹⁶⁾ geben an, Schwingungsspektren für die Adsorption von molekularem Wasserstoff auf W(111) bei tiefen Temperaturen gefunden zu haben. Ihre Messungen wurden aber bis jetzt nicht reproduziert.

In Abb. 4.9 sind die Potentialverhältnisse für beide inelastischen Prozesse in der Feldemission angegeben.

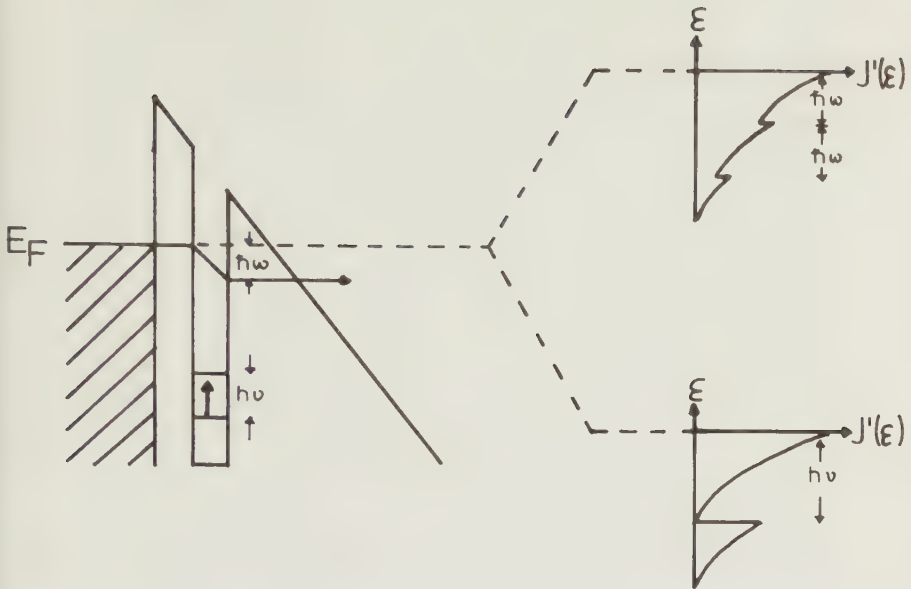


Abb. 4.9 Energiediagramm für die Elektron-Phonon(a)- und Elektron-Elektron(b)-Wechselwirkung in der Feldemission.

Weitere interessante Phänomene in der Messung von Energieverteilungen seien nur erwähnt. Es ist möglich, durch die Einstrahlung von Laserlicht geeigneter Wellenlänge eine photostimulierte Feldemission zu erzeugen. Solche Versuche sind von Ehrlich u.a.⁹⁷⁾ durchgeführt worden; naturgemäß erhält man eine Emission auch oberhalb des Fermi-niveaus und es ist möglich, auch dort die Zustandsdichten zu untersuchen.

Weiterhin kann man die Spinrotation von Elektronen beim Tunnelprozeß unter dem Einfluß eines überlagerten, ebenen

Magnetfeldes studieren. Die Drehung des Spins erfolgt während des Tunnelprozesses, wobei ihre Größenordnung auf eine Tunnelzeit von ca. 10^{-12} Sek. schließen läßt⁹⁸⁾.
Erstaunlicherweise wird die Spinpolarisation auch bei nichtferrromagnetischen Metallen wie Wolfram gefunden.

4.3 Experiment

4.3.1 Grundlagen der experimentellen Feldelektronenenergieanalyse

In der Feldelektronenenergieverteilung nimmt die Zahl der tunnelnden Elektronen exponentiell mit abnehmender Energie ab. Ab etwa 1,5 bis 3,5 eV unterhalb des Fermi-niveaus tunneln praktisch keine Elektronen mehr durch das Oberflächenpotential einer Metallspitze; diese Grenze wird durch das angelegte Feld, die Austrittsarbeit und die Feinstruktur im Oberflächenzustand eines Metalls festgelegt. Man wird also von einem Analysator erwarten, daß er über einen großen Stromdichtebereich (im Experiment sind es etwa 5 Zehnerpotenzen) die Änderung des Feldemissionsstromes in Abhängigkeit von der Elektronenenergie erfaßt. Weil im allgemeinen die Adsorbateffekte in der Feldemission bezüglich einer Struktur in der TED sehr gering sind, muß man weiterhin ein gutes Auflösungsvermögen von einem Analysator fordern, welches bei wenigen 10 meV liegen sollte.

Die ersten Analysatoren, welche in der Feldemission eingesetzt wurden, arbeiteten nach der Gegenfeldmethode (siehe Abb. 4.1): die emittierten Elektronen werden von der Spitze zu einem Leuchtschirm hin, der zugleich als Anode dient, auf maximale kinetische Energie beschleunigt und anschließend bis auf $E_{\text{kin}} = 0$ abgebremst; das Kollektorpotential wird gegenüber dem Spitzenpotential so abgesenkt, daß Elektronen mit einer bestimmten Energie gerade den Potentialwall überwinden können.

Es sind sphärische Gegenfeldanalysatoren von Young und Müller⁶⁶⁾, der heute am meisten benutzte von van Oostrom²³⁾ und von Lea und Gomer⁹⁹⁾ entwickelt worden. Ein Analysator mit zylindrischer Symmetrie stammt von Young⁹⁰⁾.

Diese Gegenfeldanalysatoren besitzen jedoch einige prin-

zielle Schwächen: sie können nur die integrale Energieverteilung messen, d.h. das Signal muß noch elektronisch differenziert werden ("lock-in"-Technik¹⁰⁰⁾), wodurch die Empfindlichkeit eingeschränkt wird bezüglich Elektronen, die weit unterhalb vom Fermi-niveau stammen. Weiterhin macht das Auftreten von Sekundär- und elastisch gestreuten Elektronen Schwierigkeiten. Trotz des Einsatzes von elektrostatischen Linsen¹⁰¹⁾ und Elektronenvervielfachern¹⁰²⁾ können diese Analysatoren nur etwa einen Bereich von ca. 1 eV unterhalb des Fermi-niveaus erfassen und eine Auflösung von maximal 30 meV erreichen.

Einen wesentlichen Fortschritt stellen die Transmissionsanalysatoren (dispersive A.) dar, welche es nur Elektronen mit einem schmalen Energiebereich erlauben, durch das System zu dringen. Das bekannteste und beste Modell ist der spärliche 135° - "deflection-analyzer" von Kuyatt und Plummer¹⁰³⁾. In Verbindung mit einem Multiplier und einem Vielkanalanalysator erreicht dieser Analysator eine Auflösung von 10 - 20 meV und -was entscheidend ist- einen Meßbereich von über 2 eV für die Energie der Feldelektronen.

4.3.2 Der 127° -Analysator

Der in Abb. 4,10 dargestellte dispersive 127° -Analysator, den wir den Erfordernissen der Feldemission angepaßt haben, ist ebenfalls ein Transmissionsanalysator. Er ist schon lange im Prinzip bekannt¹⁰⁴⁾ und z.B. von G.Tomberg¹⁰⁵⁾ genau beschrieben worden.

Wenn man ihn in der Feldemission einsetzt, ergibt sich das Problem, daß ebenfalls Streuelektronen mitgezählt werden, die an den Eingangs- oder Ausgangsspalten entstehen, und damit die Empfindlichkeit herabsetzen. Deshalb haben wir zwei Analysatoren hintereinander geschaltet.

Die hochenergetischen Elektronen werden zunächst durch ein

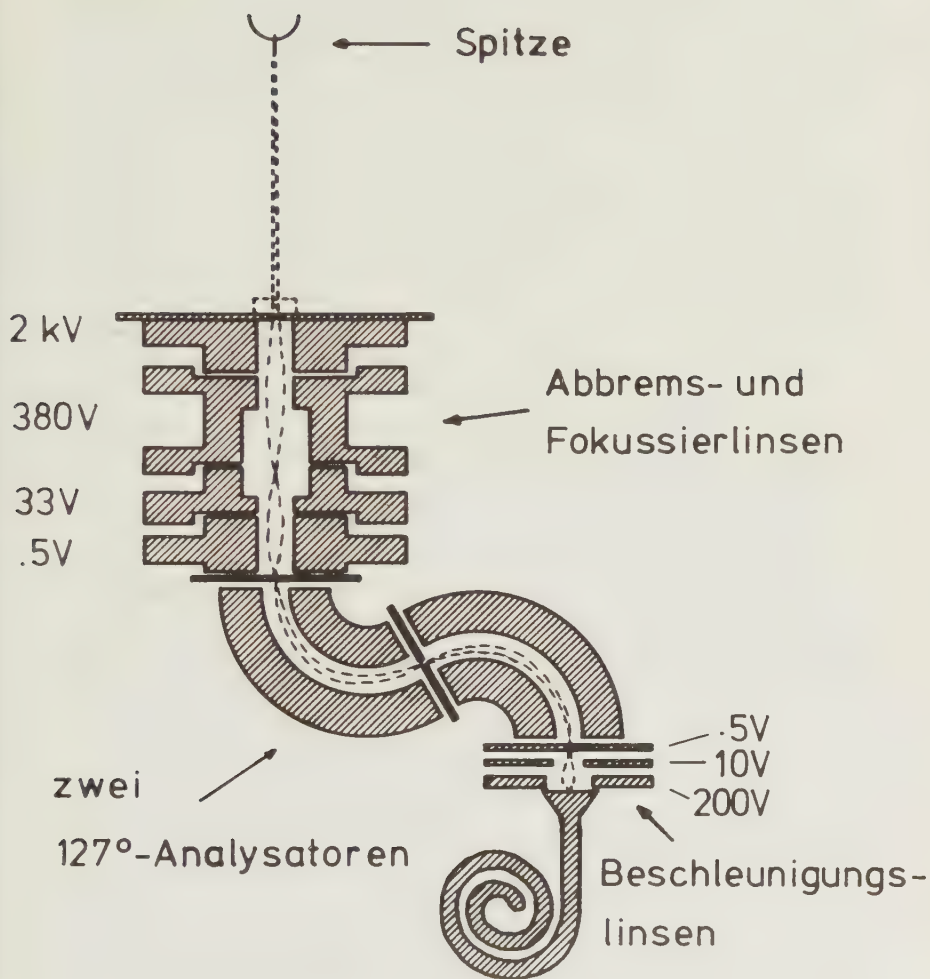


Abb. 4.10 Der 127°-Analyzator in Verbindung mit einem Kuyatt-Linsensystem und einem Channeltron

Linsensystem, welches dem von Kuyatt¹⁰³⁾ ähnelt, stufenweise auf 0,5 eV (= Durchlassenergie beider Analysatoren) abgebremst und treten dann durch die Kondensatoren. Anschließend werden sie auf 200 eV nachbeschleunigt, durch ein Channeltron verstärkt und in einem Digital-Analog-Rechner gespeichert.

Wie aus Abb. 4.10 ersichtlich liegt die Spitze nahezu auf Erdpotential. Die emittierten Elektronen werden zur Anode hin, die zugleich der Leuchtschirm ist, beschleunigt und in drei Stufen abgebremst (über Linsensysteme, deren Spannungsverhältnis den Faktor 25 überschreitet, ist wenig bekannt). Hier besteht das Problem darin, daß sich im Gegenfeld die Strahlendivergenz von einem divergenten Elektronenstrahl vergrößert. Deshalb muß das elektronenoptische Linsensystem zugleich die Querkomponente der Elektronengeschwindigkeit verringern. Das sphärische Kuyatt-Linsensystem löst dieses Problem durch eine doppelte Fokussierung des Strahls, wobei die letzte Linse eine große Brennweite **hat**, so daß die Elektronen nahezu parallel auf den Eingangsspalt abgebildet werden. Unser System unterscheidet sich vom obigen dadurch, daß die Ablenkplatten im ersten Linsenelement wegfallen - sie dienen nur zu Justierzwecken.

Damit das "probe-hole" (1 mm) nur als Apertur und nicht als Linse wirkt, wurde eine feines Drahtnetz aus V2A darübergespannt, welches auf dem Anodenpotential liegt und damit einen feldfreien Raum herstellt.

Die Analysatoren selbst haben einen Krümmungsradius der idealen Elektronenbahn von 17,5 mm und eine Spaltbreite von 1 mm. Es ist gewiß ungewöhnlich, elektronenoptische Teile mit sphärischer und rechteckiger Apertur zu verbinden - ein halbkugelförmiger Analysator ist im Prinzip besser, weil er in zwei Richtungen fokussierend wirken kann. Jedoch besteht der Vorteil unseres Analysators darin, daß ein zylindrischer 127°-Analysator leichter gebaut werden kann

als halbkugelförmige Kondensatorplatten. Zudem befinden sich unterhalb und oberhalb unseres Kondensators Abdeckplatten (sie wurden in der Zeichnung weggelassen), die auf einem schwach negativen Potential liegen und somit eine Fokussierung senkrecht zur Ablenkrichtung bewirken.

Naturgemäß haben die inneren Kondensatorplatten ein leicht positives und die äußeren ein leicht negatives Potential gegenüber der Durchlassenergie der Feldelektronen. Die Spannungsverhältnisse betragen:

Durchlasssspannung:	+1,000 V
Innere Ablenkplatten:	+1,309 V
Äußere Ablenkplatten:	+0,731 V
Deckplatten:	+0,711 V

Das Energieauflösungsvermögen ist proportional zur Breite der Ein- und Austrittsspalte ($b = 1 \text{ mm}$), dem reziproken Radius der Sollbahn ($r_o = 17,5 \text{ mm}$) und der Winkeldivergenz des Elektronenstrahls ($\delta = 1-2^\circ$). Für die angegebenen Werte beträgt es ca. 3 % der Durchlassenergie in unserem Analysator; dabei ist zu beachten, daß es bei sehr kleinen Elektronenenergien ($E < 0,5 \text{ eV}$) relativ schlechter wird auf Grund von schwer zu beseitigenden Restmagnetfeldern. Es sei noch darauf hingewiesen, daß der 127° -Analysator selbst nur einen Winkel von $119,6^\circ$ einschließt; die Differenz wird durch das in den Raum an den Enden des Analysators hineinragende elektrische Feld aufgebracht.

Die exakte Beziehung für das Auflösungsvermögen eines einfachen 127° -Analysators lautet:

$$\frac{\Delta E}{E_o} = \frac{b}{r_o} + \frac{h^2}{2s_o^2} + \frac{2}{3}\delta^2 \quad (4.23)$$

wobei s_0 die Länge der Sollbahn und h die Höhe der Spalte ist. Um dafür einen günstigen Wert zu erhalten, muß man also die Elektronen entweder möglichst stark abbremesen oder einen großen Analysator mit kleinen Spalten benutzen.

Nach dem Verlassen des Analysators werden die selektierten Elektronen in zwei Stufen auf 10 und 200 V nachbeschleunigt und auf den Eingang eines Channeltrons abgebildet (Fa. Mullard, London, Typ B 419 BL/01). Dieser Multiplier ist ausheizbar und hat einen trichterförmigen Eingang und geschlossenen Ausgang.



Abb. 4.11 Der 127° -Analysator ohne die Abschirmfolie; er ist an zwei verstellbaren Stehern befestigt

Alle Teile des Analysators wurden aus Elektrolyt-Kupfer hergestellt, welches nach der Bearbeitung noch in verdünnter Salpetersäure angeätzt wurde. Durch diese Prozedur werden die Kanten abgerundet und das Material "gealtert" (während des Betriebs traten auch keine Störungen durch Lokalelemente auf). Für die Justierung und Isolierung des ganzen Systems wurden Alsint-Isolierringe und -rohre verwendet (Fa. Haldenwanger, Berlin).

In Abb. 4.11 ist der zusammengebaute Analysator dargestellt, dessen Bauteile im Anhang dieser Arbeit genau beschrieben werden.

Das ganze System wurde auf einen 8"-Flansch montiert. Es mußte gegen Streuelektronen und -ionen und insbesondere gegen Magnetfelder wegen der geringen Durchlassenergie von 0,5 eV sorgfältig abgeschirmt werden: innerhalb der UHV-Kammer benutzten wir eine Mu-Metall-Folie (Fa. CoNetic, Hamburg) mit geringer Restpermeabilität und außerhalb eine dreidimensionale Helmholtz-Spule. Zudem wurden die Zuleitungen zum Channeltron abgeschirmt.

Das UHV-System entsprach in seiner Ausstattung der Apparatur, wie sie im Abschnitt 2 dieser Arbeit beschrieben wurde. Nach dem Ausheizen auf 200° C erhielt man einen Druck von ca. $8 \cdot 10^{-11}$ Torr.

4.3.3 Die Spitzenhalterung

Um bestimmte Flächenbereiche der Spitze auf das "probe-hole" auszurichten, entschieden wir uns für eine Kombination aus einer mechanischen und elektrostatischen Ablenkung¹⁰⁶⁾.

Eine magnetische Ablenkung, wie sie z.B. von van Oostrom²³⁾ und von Swanson und Crouser⁷⁴⁾ benutzt wurden, hat zwar den Vorteil, daß die Gesamtenergie der Feldelektronen nicht beeinflußt wird, weil die ausgeübte Kraft immer senkrecht

zur Momentangeschwindigkeit wirkt. Jedoch ist es sehr schwierig, den Analysator gegen die magnetischen Ablenkfelder abzuschirmen und zudem können keine FN-Kurven aufgenommen werden, weil sich das Feldemissionsbild bewegt, wenn die Spitzenspannung geändert wird.

Benutzt man eine kardanische Aufhängung¹⁰⁷⁾ ist es möglich, die Richtung der Spitze zu ändern während sie zugleich auf der optischen Achse des Systems bleibt. Es zeigt sich aber in der Praxis, daß es schwierig ist, den Emitter genau auf den Schnittpunkt der beiden Drehachsen zu justieren - im Resultat tritt eine Verschlechterung des Auflösungsvermögens ein.

Unsere Spitzenhalterung ist in Abb. 4.12 abgebildet. Sie befindet sich am unteren Ende eines Dewargefäßes aus Kupfer, das über einen Balg mit der UHV-Kammer verbunden ist. Damit ist es möglich, die Spitze genau auf die optische Achse des Analysators zu justieren. Um den Kühleffekt zu vergrößern, wurde am Ende des Dewargefäßes ein zusätzlicher Schild aus Kupfer angebracht; wir erreichten damit bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff eine Mindesttemperatur von 150 K.

Die Spitzen wurden, wie in Teil 2 dieser Arbeit beschrieben, auf einen U-förmigen Haltedraht aus Wolfram gepunktet, der seinerseits in die spiralig gedrehten Enden von zwei Zuleitungen aus Molybdändraht (1 mm) gesteckt wurde. Zur Isolation dieser Spannungszuleitungen wurde eine starke Aluminiumoxid-Keramik (Degussit AL 23, Fa. Degussa, Frankfurt) benutzt, die bis ca. 20 kV spannungsfest war. Somit konnte mit dieser Anordnung die Feldverdampfung durchgeführt werden, um die Spitzen zu präparieren und zu reinigen - ein Nachteil bestand in der verminderten Wärmeleitfähigkeit.

Bestimmte Regionen der Spitze konnten mit vier konzentrischen, elektrostatischen Ablenkplatten auf das "probe-hole" ausge-

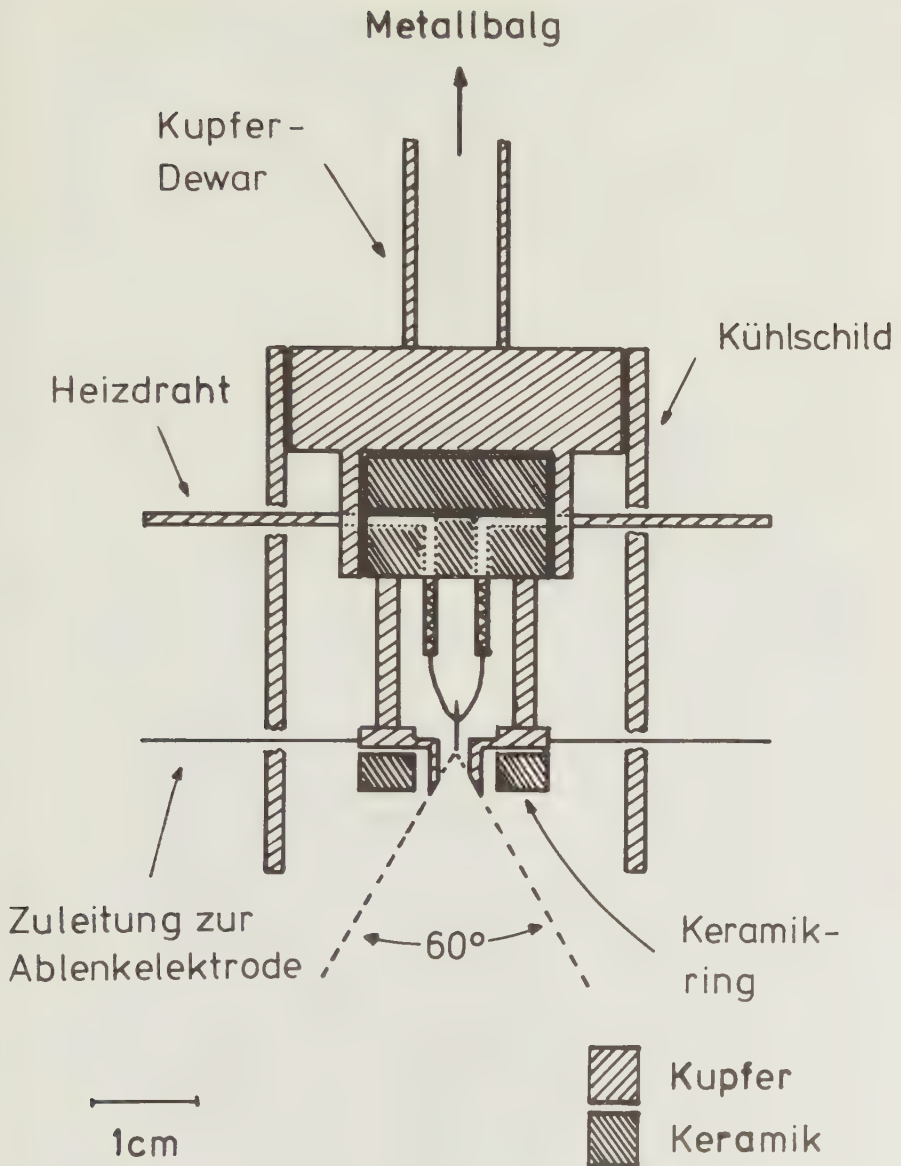


Abb. 4.12 Die Spitzenhalterung mit den elektrostatischen Ablenkeplatten

richtet werden. Diese Platten wurden aus Elektrolyt-Kupfer gefertigt; sie waren an einem Keramikring befestigt, der an zwei isolierten V2A-Stäben gehalten war.

Die vorderen Enden der Ablenkplatten waren angeschrägt, so daß sie einen Öffnungswinkel von 60° bildeten. In dem Scheitelpunkt dieses Winkels sollten möglichst genau die Spitzen justiert werden. Die Elektroden hatten einen seitlichen Abstand von ca. 1 mm zueinander und befanden sich 1,5 mm von der Spitze entfernt.

In den Bildern 4.13 und 4.14 sind die Details der Spitzenhalterung dargestellt. Auf Grund ihrer oben beschriebenen Geometrie wird die Divergenz des Elektronenstrahls nicht gestört.

Der Emitter befindet sich in einem Abstand von 5 cm senkrecht über dem Leuchtschirm. Deshalb konnte das Feldemissionsbild nur unter einem spitzen Winkel betrachtet werden. Während der Messung lag die Hochspannung am Leuchtschirm, dem ersten Linsenelement und den Ablenkplatten. Das Potential der letzteren variierte etwas je nach dem Grad der Ablenkung. Der Raum über dem "probe-hole" war also im wesentlichen feldfrei, so daß auch im Bereich des V2A-Netzes kaum Beugung oder Reflektion von Elektronen stattfand.

Mit Hilfe dieser elektrostatischen Ablenkvorrichtung war es möglich, von einer (100)-orientierten Ir-Spitze sowohl die (100)- als auch die (110)-Fläche abzubilden.

4.3.4 Durchlässigkeit und Auflösungsvermögen

Die Durchlässigkeit eines Feldemissionsanalysators ist festgelegt als das Verhältnis der Anzahl der nachgewiesenen Elektronen zur Gesamtzahl der Elektronen, die durch das "probe-hole" fliegen. Ihre Größe ist entscheidend bei der Untersuchung von schwach emittierenden (100)- und (111)-

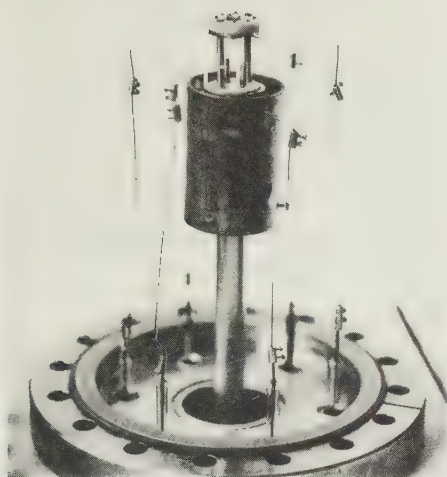


Abb. 4.13 Die Spitzenhalterung mit zurückgeschobenem Kühlt-schild



Abb. 4.14 Die elektrostatische Ablenkvorrichtung

Flächen auf einer Ir-Spitze.

Die Transmission hängt von dem Verhalten des Elektronenstrahls im Gegenfeld und im 127° -Kondensator, und von der Nachweiswahrscheinlichkeit der Elektronik ab. Während die Fehler im Multiplier und in der Elektronik vernachlässigt werden können, treten merkliche Verluste während der mehrfachen Fokussierung im Gegenfeld und im Analysator auf. Sie sind auf Restmagnetfelder und Unregelmäßigkeiten des bearbeiteten Materials zurückzuführen. Deshalb vermindert sich die Transmission auch mit verminderter Durchlassenergie.

Eine Abschätzung der Durchlässigkeit ist nur schwer möglich, weil die Zahl der Elektronen, die das "probe-hole" passieren, nur ungenau bestimmt werden kann. Wir haben sie abgeschätzt, indem wir die helle (110)-Fläche auf das "probe-hole" richteten und aus dem Verhältnis von dessen Fläche zur Größe der (110)-Fläche die Zahl der hindurchfliegenden Elektronen bestimmten. Dabei kann der Gesamtstrom von der Spitze gemessen werden und es ist unterstellt, daß er hauptsächlich von den Regionen mit kleiner Austrittsarbeit stammt.

Zum anderen wurde für einen vorgegebenen Feldemissionsgesamtstrom ein Spektrum bei 1 V Durchlassenergie gefahren und die TED mit Hilfe des Nicolet-Rechners integriert. Weil die Kanalbreite bei diesem Versuch 8 meV betrug und das Auflösungsvermögen bei 25 meV lag, mußte die Größe des Elektronenstromes durch 3 dividiert werden (bei einer Kanalbreite von 25 meV ergab sich auch eine nur $1/2,8$ mal so große Zählrate).

Aus dem Vergleich der jeweils abgeschätzten Ströme errechneten wir eine Durchlässigkeit des Analysators von ca. 70 % bei 1 eV Durchlassenergie. Gewiß erscheint dieser Wert als

sehr hoch, jedoch sind auch von Kuyatt und Simpson¹³³⁾ Durchlässigkeiten in der gleichen Größenordnung gefunden worden.

Diese relativ gute Transmissionsverhalten wurde zudem durch die Erfahrung bestätigt, daß für die Aufnahme der Spektren von Flächen mit geringer Austrittsarbeit nur ein Gesamtstrom von ca. 10^{-10} A (das FEM-Bild ist nicht sichtbar) und von solchen mit hoher Austrittsarbeit einer von ca. 10^{-9} A (das FEM-Bild ist schwach sichtbar) benötigt wurde.

Die Gesamtenergieverteilung von Feldelektronen (Gl. 4.11) ist bei 0 K durch einen Emissionssprung bei der Fermienergie und durch einen exponentiellen Abfall bei zunehmend negativen Energien gekennzeichnet. Insbesondere der steile Anstieg am Fermi-niveau wird durch die Temperaturerhöhung und ein endliches Auflösungsvermögen des Analysators empfindlich beeinflusst.

Young und Kuyatt¹⁰⁸⁾ falteten die theoretische Energieverteilung mit einer Gaußschen Verteilungsfunktion (siehe Teil 4.3.6) um den "verschmierenden" Effekt des Analysators zu simulieren. Als Kriterium für die Auflösung wählten sie den Anstieg der TED am Fermi-niveau zwischen 10 und 90 % bezogen auf ihr Maximum.

In Abb. 4.15 ist das Resultat ihrer Rechnung aufgezeichnet. Die Kurve für 150 K ist mit Hilfe unseres Programms berechnet worden, weil wir die Spitze nicht bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs abkühlen konnten. Man erkennt, daß die Bestimmung des Auflösungsvermögens bei tiefer Temperatur durchgeführt werden sollte, um den Einfluß der Temperatur auf die TED möglichst abzuschwächen. Bei

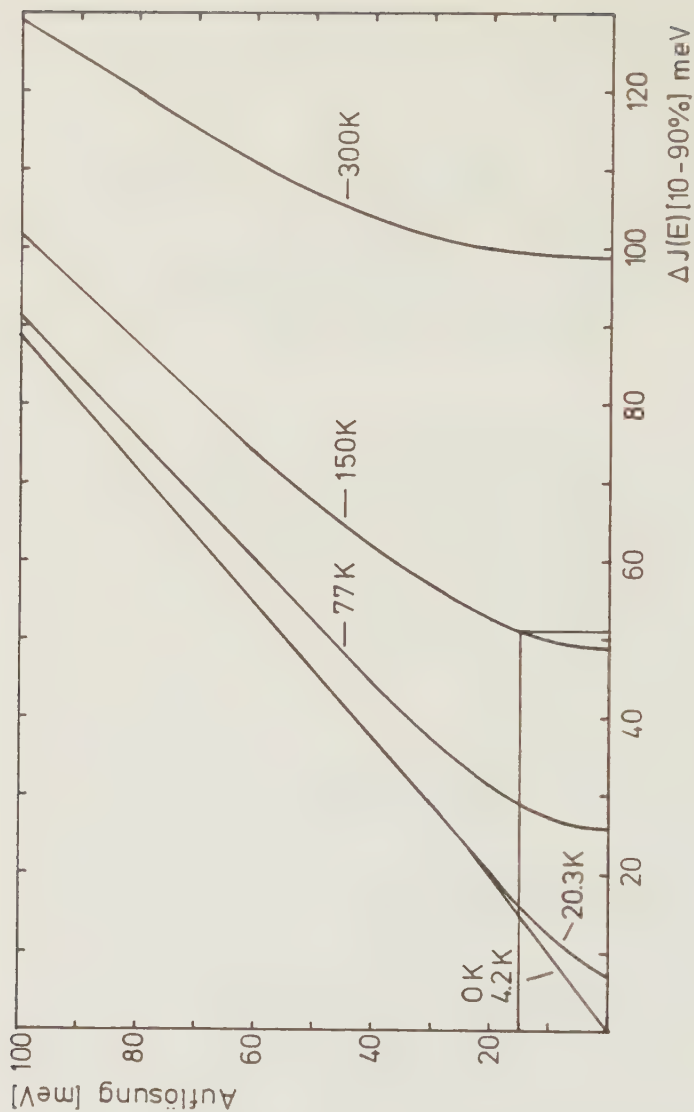


Abb. 4.15 Bestimmung des Auflösungsvermögens nach dem Kriterium von Young und Kuyatt¹⁰⁸⁾

Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunkts ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen der Analysatorbreite und dem Anstieg der TED am Fermi-niveau.

In der Abb. 4.16 sind zwei stark gespreitzte TED-Spektren des 127° -Analysators aufgezeichnet. Sie stammen von der sauberen Ir(110)-Fläche, die kein Abweichen vom Verhalten des freien Elektronengases zeigt⁹⁾. Das Spektrum wurde bei 150 K und einer Feldstärke von $0,35 \text{ V/\AA}$ ($\Phi = 5,0 \text{ eV}$) aufgenommen - die Feldstärke wurde durch die gleichzeitige Messung der Halbwertsbreite (183 meV) nachkontrolliert, die relativ wenig auf die Analysatorbreite reagiert. Aus dem Vergleich mit den berechneten Werten ergab sich bei einer Durchlassenergie von $0,5 \text{ eV}$ ein Wert $J(E) [10 - 90\%] = 51 \text{ meV}$, der einem Auflösungsvermögen von 15 meV entspricht.

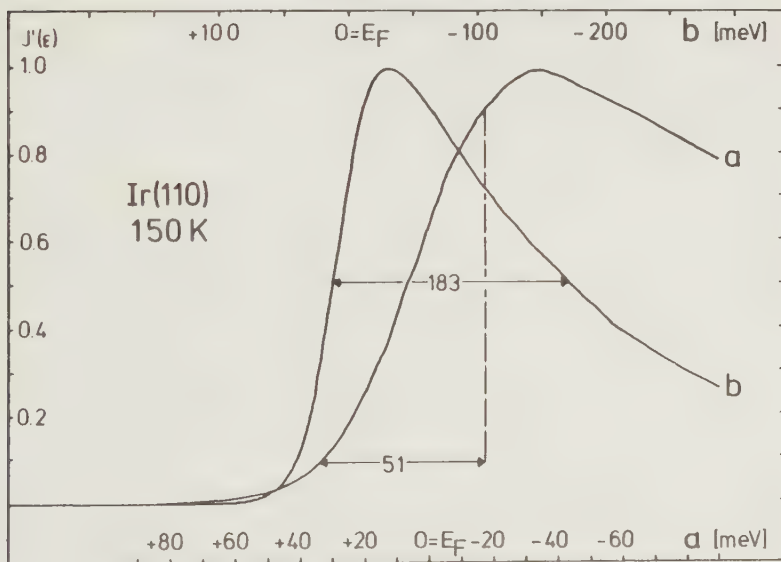


Abb. 4.16 Eichspektren für die Bestimmung des Auflösungsvermögens vom 127° -Analysator

Dieses Auflösungsvermögen ist gut genug, um Bandstruktureffekte, Oberflächenzustände oder die Resonanztunnelung in der Feldemission nachzuweisen. Geht man mit diesem Analysator zu wesentlich höheren Durchlassenergien, stellt man fest, daß kein linearer Zusammenhang zwischen Transmissionsenergie und Auflösungsvermögen besteht: letzteres verschlechtert sich wesentlich langsamer als erwartet. Dieser Effekt ist vermutlich auf die fokussierende Wirkung des Linsensystems zurückzuführen. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß bei Werten von $E_{\text{trans}} \gg 3 \text{ eV}$ sich die Flugbahnen der Elektronen wesentlich ändern, weil dann die Spannung am Eintrittsspalt die Funktion der vorletzten Abbremslinse stört.

4.3.5 Durchführung der Messungen

In der Abb. 4.17 ist ein Blockdiagramm unserer Meßanordnung abgebildet. Während der Messung liegt der Emitter nahezu auf Erdpotential: er wurde nur auf -4 V gelegt, um den Sweep-Bereich nicht unnötig zu vergrößern. Der gesamte Emissionsstrom konnte mit einem logarithmischen Picoampermeter (Keithley Instr., Cleveland, Nr 26220: $10^{-4} - 10^{-12} \text{ A}$) kontrolliert werden.

Die Hochspannung wurde von einem extrem stabilen Fluke-Gleichspannungsnetzgerät (410 B, 0 - 10000 V) geliefert; sie lag an den Ablenkplatten, dem Leuchtschirm und dem ersten Linsenelement. Über einen Widerstand wurde ein bestimmter Bruchteil (ca. 19 %) für das zweite Linsenelement abgegriffen. Die Spannung an den Ablenkplatten variierte etwas (um ca. 100 V) je nach dem Grad der Ablenkung; sie wurde über Wechsellpotentiale reguliert. Wir verzichteten auf eine zusätzliche Kompensation des Quadrupolfeldes, über die das elektrische Feld auf die Spitze zentriert werden kann. Solche eine Kompensationsschaltung wäre notwendig, falls exakte Austrittsarbeiten bestimmt werden sollten; sie ist von Todd¹⁰⁶⁾ beschrieben worden.

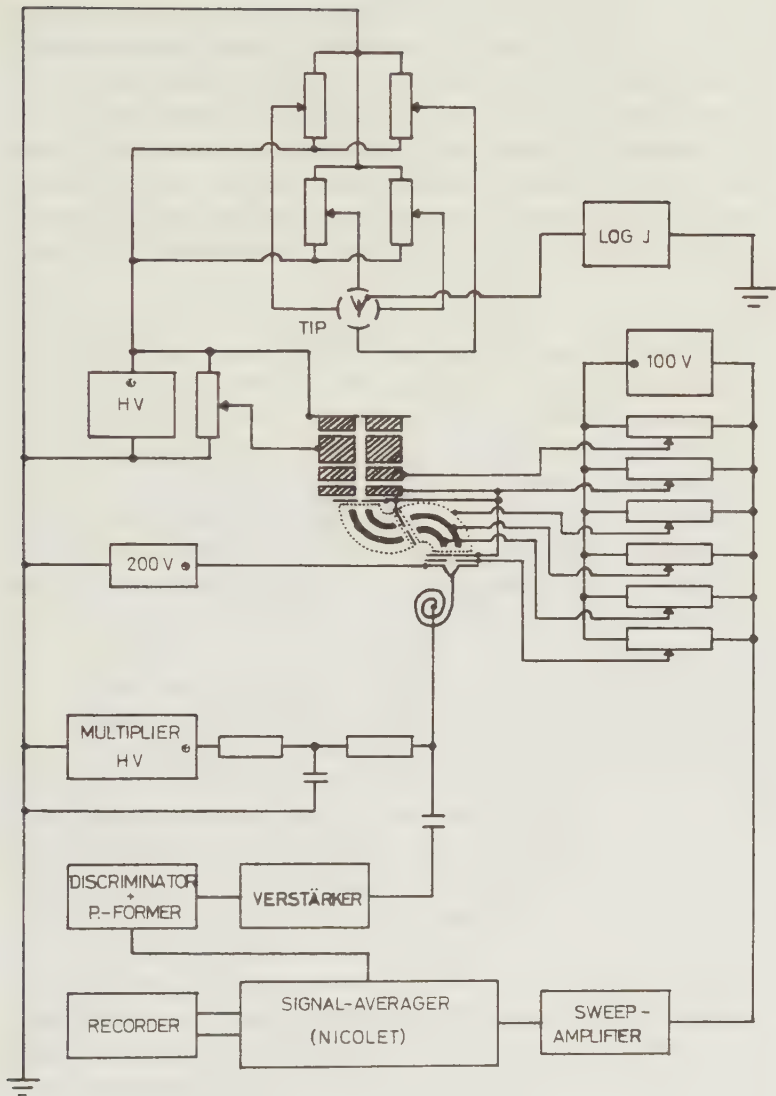


Abb. 4.17 Das elektrische Schaltbild für die Energieanalyse

Bei der Bestimmung von Austrittsarbeiten mit Hilfe des Energieanalysators besteht ein zusätzliches Problem darin, daß sich die Elektronenoptik und damit die Transmission ändert, wenn der Emissionsstrom in Abhängigkeit von der Spannung gemessen wird. Man behilft sich damit, daß bei der Aufnahme von FN-Kurven nur kleine Spannungsdifferenzen (z.B. 10 V) gewählt werden und der Analysator mit einem schlechten Auflösungsvermögen (z.B. 60 meV) betrieben wird. Die Stromstärke wird dabei über die Integration der TED-Kurven erhalten.

Auf diese Weise bestimmten wir die Änderung der Austrittsarbeit für die NH_3 -Adsorption. Ihre Werte sind schon im Abschnitt 3.4.2 angegeben worden.

Die Spannungen an den beiden letzten Linsenelementen, dem Analysator selbst und die erste Nachbeschleunigungsstufe wurden von einem hochstabilen 100 V Netzgerät über Potentialometer verteilt. Zumindest die Analysatorspannungen waren auf 1 meV exakt einstellbar.

Während der Messung wurden diese Spannungen von einem Steuergerät des Nicolet Rechners auf ein Potential von 0 bis -3 V gefahren. Damit erhält man eine konstante Transmission und ein konstantes Auflösungsvermögen. Zwar verändert sich das Verhältnis der Abbremspotentiale geringfügig, aber es konnten keine Fehler auf Grund der Elektronenoptik beobachtet werden, zumal die beiden ersten Linsenelemente eine starke Optik besitzen.

Der Eingang des Channeltrons wurde von einer dritten Spannungsquelle auf +200 V hochgelegt (die beiden Gleichspannungsquellen von 100 und 200 V können noch mit Hilfe von relativ einfachen Transistorschaltungen selbst gebaut werden). Am Ausgang des Channeltrons lag eine Hochspannung von 3,5 kV, die von einem Hochspannungs-Modul der Fa. Vakuum Generators (Berlin) geliefert wurde.

Die gemessenen Pulse wurden verstärkt, durch einen Pulsformer in Normpulse verwandelt und in einem Digital-Analog-Rechner der Fa. Nicolet (NIC 1072, SN 73067, Einschub SD 72 A) gespeichert. Die 256 Kanäle pro Speicher wurden synchron mit dem Gegenfeldpotential von einem digitalen Steuergerät weitergeschaltet. Ein entscheidender Vorteil des Rechners lag in der digitalen und analogen Anzeige der Zählrate, welche die logarithmische Darstellung der TED-Kurven ermöglichte.

Im folgenden soll der Meßvorgang genau beschrieben werden. Vor der Messung wurde die gewählte Fläche der Ir-Spitze auf das "probe-hole" ausgerichtet und die Spitze möglichst genau auf die optische Achse justiert. Weiterhin wurde das äußere Magnetfeld mit Hilfe der dreidimensionalen Helmholtz-Spule und einer Förstersonde im Bereich des Analysators kompensiert. Danach stellte man das Sweep-Potential, welches hier nicht variiert wurde, auf das erfahrungsgemäße Maximum der TED-Kurve und zählte die transmittierten Elektronen. Jetzt konnte über die Optimierung der Zählrate die Spitze genau justiert und das Magnetfeld so genau wie möglich kompensiert werden. Auf dieselbe Weise haben wir die Spannungen der Abbremslinsen etwas variiert, um eine möglichst hohe Transmission zu erhalten (ihre Werte streuten geringfügig, weil die Position der eingebauten Spitze nicht genau reproduzierbar ist; die mittleren Erfahrungswerte stimmten aber mit den berechneten Werten überein). Die Spannungen am Analysator selbst mußten nicht korrigiert werden. Der gesamte Vorgang der Justierung wurde bis zur Selbstkonsistenz wiederholt.

Während der Messung waren das Ionisationsmanometer und das Massenspektrometer ausgeschaltet, so daß man lediglich einen Untergrund von 1 Puls/10 Sek. erhielt. Das Signal-Rausch-Verhältnis wird also nur durch die Statistik bestimmt (im van Oostrom-Analysator beträgt es etwa 100 : 1)

Die Aufnahme eines Spektrums dauerte etwa 2 - 5 Min. d.h. der Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ Torr genügte völlig für die Untersuchung auch von sauberen Oberflächen. Es erwies sich als vorteilhaft, nicht ein Spektrum mit 0,4 Sek. Zählzeit pro Kanal sondern viele (ca. 1000) mit 1 msek. Zählzeit aufzunehmen und zu summieren. Auf diese Weise konnten Emissionsschwankungen und Änderungen des äußeren Magnetfeldes, die zum Teil im Bereich von 10 mOe lagen, weitgehend nivelliert werden.

Eine gemeinsame und gute Erdung für die gesamte Elektronik ist wichtig.

4.3.6 Auswertung der Ergebnisse

Auf den ersten Blick sehen alle Gesamtenergieverteilungen ähnlich aus - einige Ausnahmen sind im Abschnitt 4.2 diskutiert worden. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, daß die TED im wesentlichen durch die Potentialbarriere an der Oberfläche eines Metalls bestimmt wird; diese liegt jedoch außerhalb des Festkörpers, also in einem Bereich, wo die tunnelnden Elektronen überwiegend das Verhalten eines freien Elektronengases zeigen.

Um den Teil der TED zu erfassen, der den elektronischen Eigenschaften des "bulk" und der spezifischen Oberfläche geschuldet ist, dividiert man die gemessene Energieverteilung $J'(\epsilon)$ durch die berechnete Energieverteilung des freien Elektronengases $J'_0(\epsilon)$ und erhält den sogenannten Enhancement-Faktor $R(\epsilon)$:

$$R(\epsilon) = J'(\epsilon) / J'_0(\epsilon) \quad (4.24)$$

Jede Struktur in der $R(\epsilon)$ -Kurve, d.h. ein Abweichen von $R(\epsilon) = 1$, muß auf ein nichtfreies Elektronenverhalten zu-

rückzuführen sein. Von Penn und Plummer⁸⁴⁾ ist nachgewiesen worden, daß für nicht zu hohe Feldstärken der Faktor $R(\epsilon)$ feldunabhängig ist.

Die theoretische Energieverteilung erhält man aus der Beziehung für die Gesamtenergieverteilung (Gl. 4.5), in welche das Ergebnis der WKB-Näherung für die Tunnelwahrscheinlichkeit $D(W)$ (Gl. 4.7) eingesetzt wurde. Dabei ist zu beachten, daß der 127° -Analysator Elektronen bis ca. 3 eV unterhalb des Fermi-niveaus nachweisen kann. Deshalb kann der Exponent nicht mehr in einer Potenzreihe um E_F entwickelt werden ($E \neq E_F$), wie es in Abschnitt 4.2.1 angedeutet worden ist.

Von H.-F. Kempin⁹⁾ sind die theoretischen Energieverteilungen mit einer Digitalrechenanlage berechnet worden, indem er einmal $D(W)$ in einer Potenzreihe um E_F entwickelte und das Integral über $D(W)$ analytisch löste. Diese Näherung genügt für einen Gegenfeldanalysator wie z.B. den von van Oostrom²³⁾.

Zum anderen ermittelte er die Tunnelwahrscheinlichkeit genauer durch die numerische Lösung des Integralausdrucks für $D(W)$. Dabei berechnete er die Werte in 2 meV-Schritten in den Grenzen der Potentialbarriere zwischen +800 und -2500 meV bezogen auf E_F , um die Gesamtenergieverteilung zwischen +320 und -1800 meV zu bestimmen. Das Ergebnis genügte den Anforderungen eines dispersiven Analysators.

Das Auflösungsvermögen wird in solchen Rechnungen durch die Faltung der Energieverteilungskurven mit der Gaußschen Verteilungsfunktion simuliert. Dabei ist unterstellt, daß der Analysator nur statistische und keine systematischen Fehler erzeugt. In der Gleichung:

$$G(\epsilon, \epsilon') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta} \exp \left[-(\epsilon - \epsilon')^2 / 2\delta^2 \right] \quad (4.25)$$

ist δ die Streuung, die der Abweichung vom Mittelwert $\epsilon - \epsilon'$ entspricht, bei dem G auf G/e abgesunken ist. Die Halbwertsbreite der Gaußfunktion:

$$\Delta E_{1/2} = 2,36 \delta \quad (4.26)$$

stellt dann das Auflösungsvermögen dar und die allgemeine Form für die Gesamtenergieverteilung lautet:

$$J'_{\text{beob.}}(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\epsilon, \epsilon') J'(\epsilon') d\epsilon' \quad (4.27)$$

Für 0 K ist dieses Integral exakt lösbar und muß für höhere Temperaturen ebenfalls numerisch gelöst werden (Simpson).

In der Abb. 4.18 sind die theoretischen Kurven der TED für die numerische ($E \neq E_F$) und die analytische ($E \approx E_F$) Lösung der Tunnelwahrscheinlichkeit aufgetragen. Es ist deutlich erkennbar, daß die Näherungslösung für den Energiebereich in der Nähe des Fermi-niveaus eine zu geringe Tunnelwahrscheinlichkeit für den exponentiell abfallenden rechten Ast der TED angibt.

Neben der Temperatur und dem Auflösungsvermögen ist die Tunnelwahrscheinlichkeit auch durch die Austrittsarbeit und das elektrische Feld bestimmt. Die Austrittsarbeit der im folgenden untersuchten Systeme ist schon im Abschnitt 3 bestimmt worden; letztlich muß man hier auf absolute Bestimmungen von ϕ mit Hilfe anderer Methoden zurückgreifen (z.B. erhielten Strayer und Swanson³⁹) Absolutwerte, indem sie die Spannungsdifferenz zwischen Emitter und Kollektor bestimmten, bei der die tunnelnden Elektronen gerade in den Kollektor eintreten können). Unter Benutzung

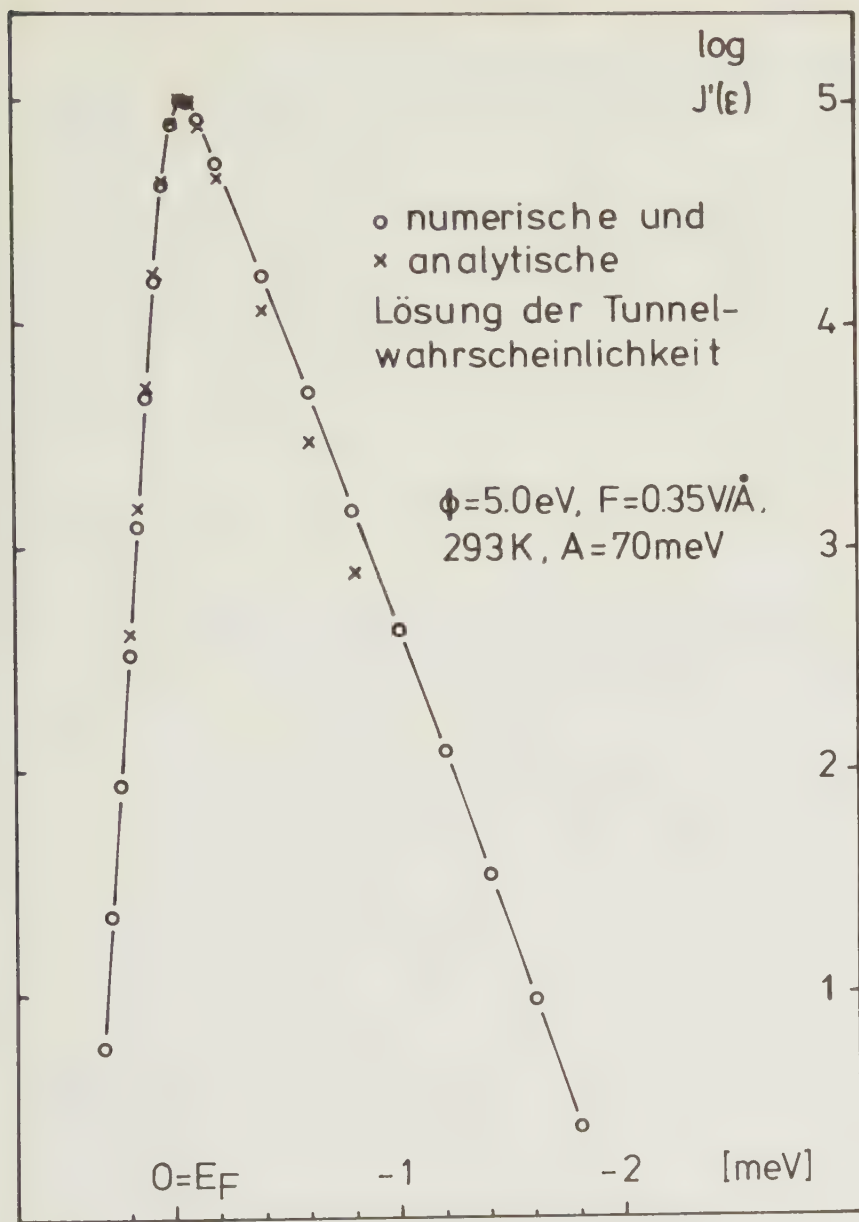


Abb. 4.18 Die theoretischen TED-Kurven für die analytische und numerische Lösung der Tunnelwahrscheinlichkeit

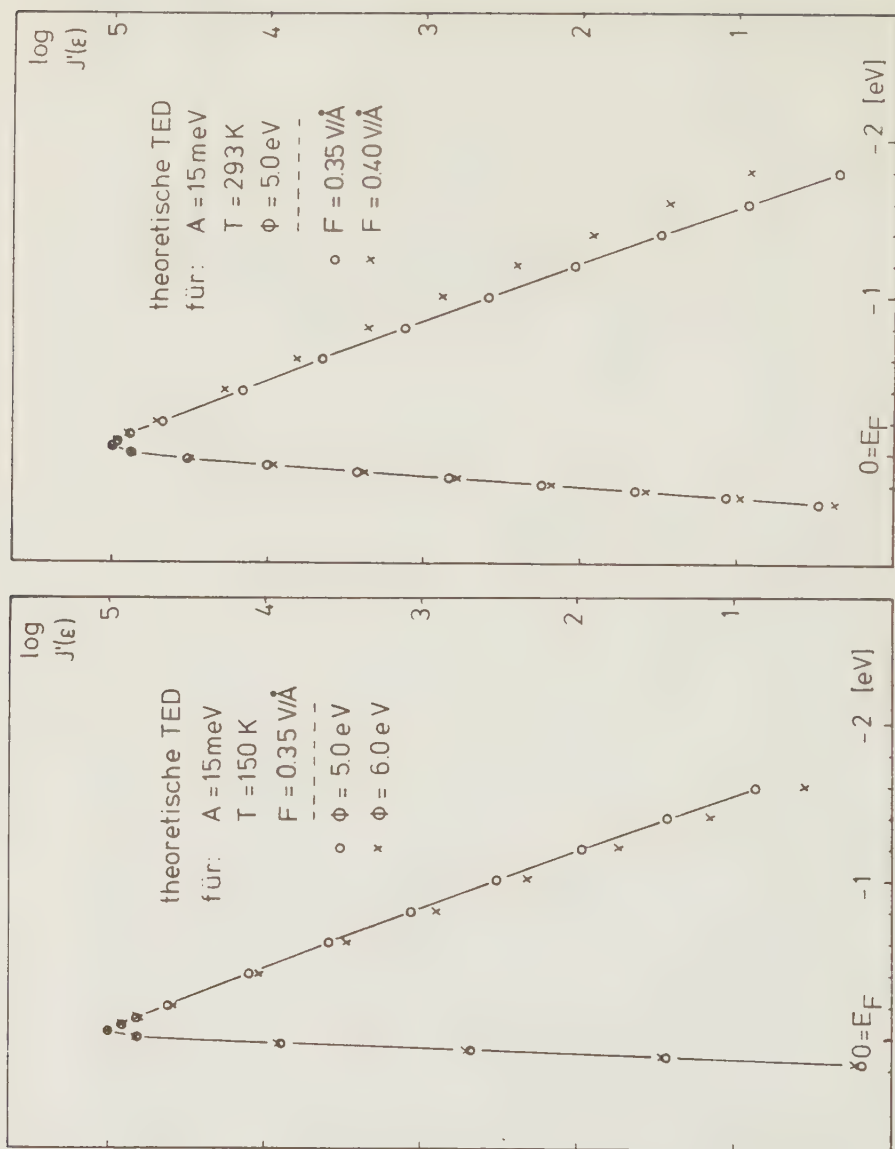


Abb. 4.19 Theoretische TED-Kurven, bei denen die Austrittsarbeit, die Feldstärke und die Temperatur variieren

dieser Austrittsarbeiten bzw. deren Änderung nach Adsorption können aus dem Anstieg der FN-Geraden die elektrischen Feldstärken bestimmt werden (Gl. 3.12).

In den Abb. 4.19 a,b ist erkennbar, daß der linke Ast der TED-Kurven wie zu erwarten im wesentlichen nur von der Temperatur bestimmt wird - bei tiefen Temperaturen wird der Anstieg am Fermi-niveau extrem steil. Der rechte Ast, d.h. der exponentiell abfallende Teil der TED, wird in Übereinstimmung mit der allgemeinen Gleichung für die Gesamtenergieverteilung (Gl. 4.11) mit steigender Feldstärke und geringerer Austrittsarbeit flacher.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Die (111)-Fläche von Iridium

Die (111)-Fläche ist die interessanteste auf der Ir-Spitze, da nach relativistischen Bandstrukturberechnungen von Andersen¹⁰⁹⁾ die stark hybridisierten d-Bänder in der Nähe des Ferminiveaus liegen. Diese Bänder lassen sich oft den Kombinationen von t_{2g} -, e_g - und sp-Zuständen zuordnen, die ihrerseits Resultat der Kristallfeldaufspaltung sind, und können einen d-ähnlichen oder s,p-ähnlichen Charakter besitzen.

In den Abb. 4.20 a,b sind die linearen und logarithmischen Energieverteilungskurven für die reine und für die mit H_2 , CO und NH_3 belegte (111)-Fläche bei 150 K abgebildet. Man erkennt deutlich bei -0,39 eV eine Zusatzstruktur für die saubere Oberfläche, die vom Verhalten des freien Elektronengases abweicht; sie ist erstmalig von Dionne und Rhodin^{110,111)} beobachtet worden. Die $R(\epsilon)$ -Kurve von Abb. 4.20 c, in der der Anteil des freien Elektronengases eliminiert wurde, zeigt, daß das Maximum des Zustandes bei -0,50 eV liegt.

Diese Gesamtenergieverteilung von der reinen Ir(111)-Fläche kann mit Hilfe der Bandstrukturberechnungen von Andersen¹⁰⁹⁾ und Smith¹¹²⁾ erklärt werden. Wie in der Abb. 4.21 ersichtlich, liegen in der Nähe des Ferminiveaus zwei Bänder, die dem e_g -Term der Kristallfeldaufspaltung entsprechen, und relativ flach verlaufen. Eine geringe Steigung hat eine hohe Zustandsdichte der Elektronen zur Folge - auf einen k-Wert kommen viele Zustände - und gibt außerdem einen Hinweis darauf, daß es sich um d-ähnliche Elektronen handelt. Darunter liegt ein drittes Band, welches aus dem t_{2g} -Term stammt und sehr steil verläuft. Es wird also den umgekehrten Schluß erlauben, daß es eine geringe Zustandsdichte besitzt und eher den Charakter von s,p-Elektronen aufweist. Ursprünglich gehörte es zum parabolischen s-Band, dessen Scheitel bei -10 eV auf der Γ -Zone liegt.

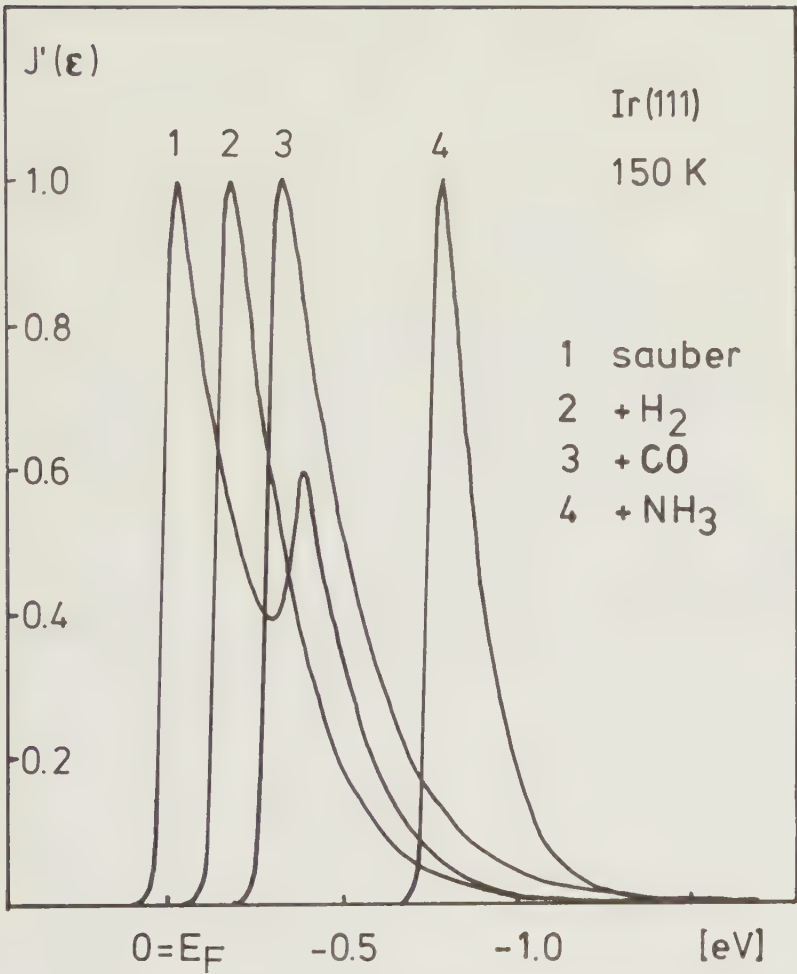


Abb. 4.20 a Die linearen TED-Kurven für die saubere und bedeckte Ir(111)-Fläche bei 150 K

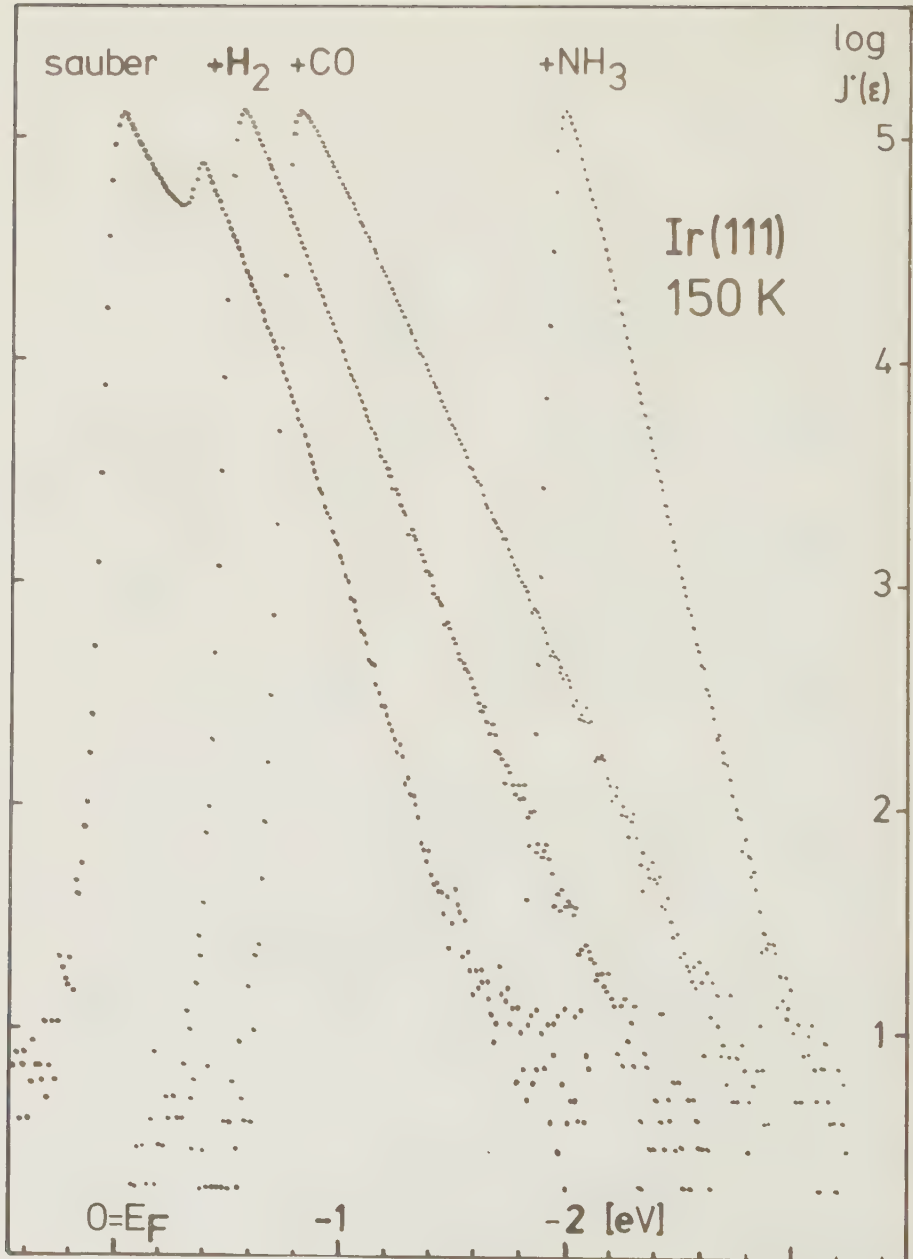


Abb. 4.20 b Die logarithmischen TED-Kurven für die saubere und bedeckte Ir(111)-Fläche bei 150 K

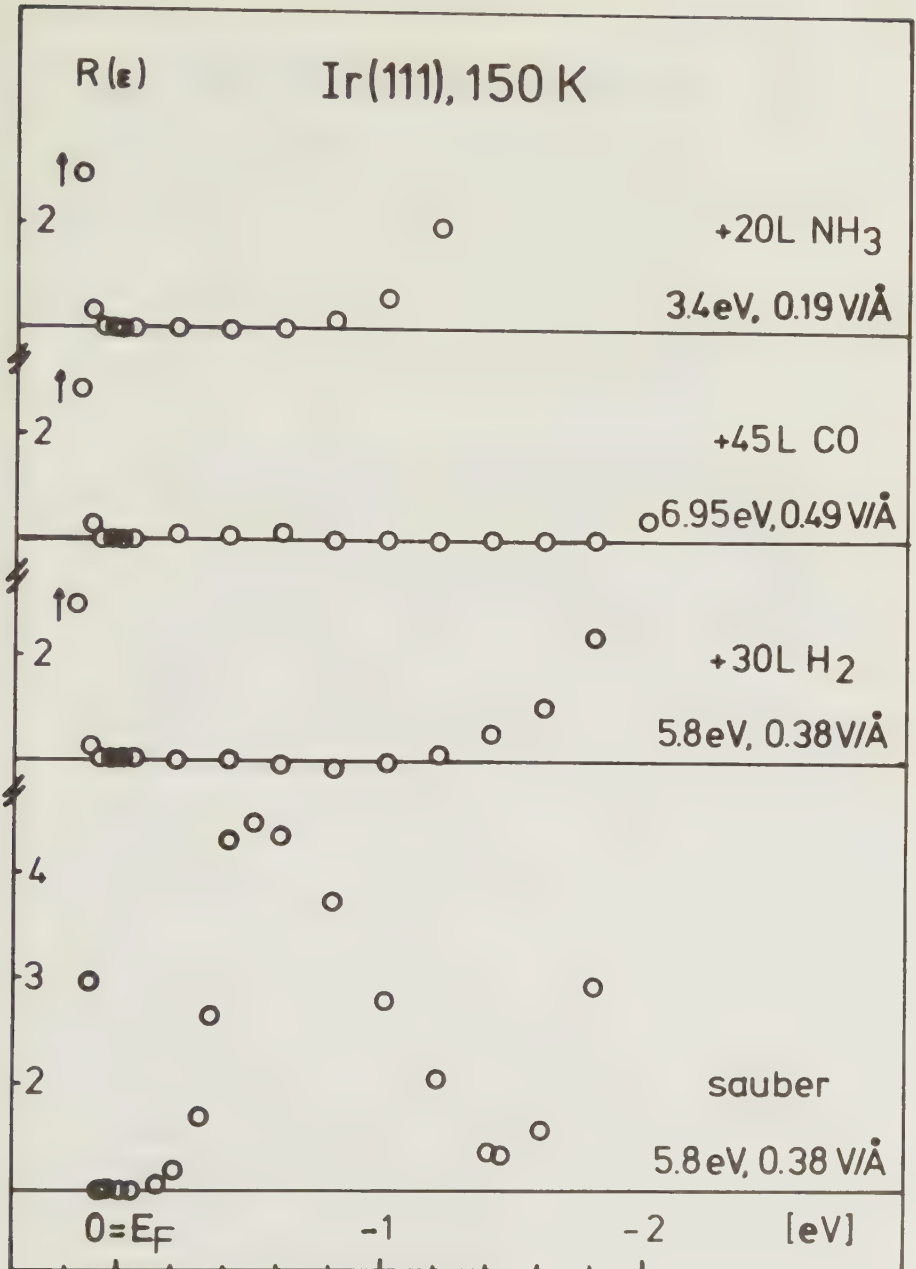


Abb. 4.20 c Die $R(\epsilon)$ -Kurven für die saubere und bedeckte Ir(111)-Fläche bei 150 K

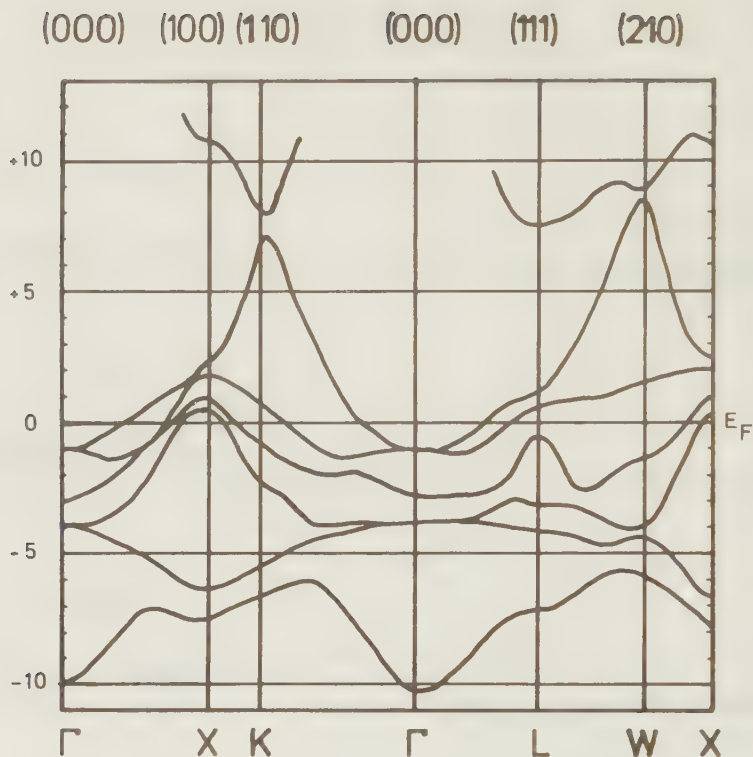


Abb. 4.21 Die von Andersen¹⁰⁹⁾ berechneten Bandstrukturen von Iridium

Für die Struktur der TED heißt dies, daß ihr Anteil in der Nähe des Fermi-niveaus durch eine hohe Zustandsdichte von d-Elektronen hervorgerufen wird, während die Zusatzstruktur einem Zustand von s,p-Elektronen zuzuschreiben ist. Zwar ist die Zustandsdichte der letzteren gering und sie liegen weiter unterhalb des Fermi-niveaus, jedoch ist sie auf Grund der höheren Tunnelwahrscheinlichkeiten von s-Elektronen (siehe Teil 4.2.3) deutlich sichtbar.

Nach dem obigen Bandstrukturmodell liegt die obere Bandkante des s-ähnlichen Bandes bei $-0,54$ eV unterhalb E_F , was gut mit dem gemessenen Wert für das Maximum der $R(\epsilon)$ -Kurve übereinstimmt. Die allgemeine Erscheinung, daß solche Bandkanten nicht als scharfe Struktur beobachtet werden, wird als "band edge compression" bezeichnet; die verminderte Zustandsdichte an diesen Kanten ist auf eine verringerte Koordination der Metallatome an der Oberfläche zurückzuführen. Der k -Vektor ist dort nicht genau definiert und führt zu einer Verschmierung der Zustände (siehe auch Abb. 4.7).

Dionne und Rhodin glaubten, auch die untere Kante der zweid-ähnlichen Bänder zu beobachten (bei $-1,25$ eV). Jedoch liegen sie in diesem Teil der TED schon bei einer Zählrate von nur 10^2 counts/sec, also einem Bereich, wo die Streuelektronen bzw. "heißen Elektronen" auf Grund interelektro-nischer Wechselwirkung sichtbar sind und die Steigung der TED verändern. Sie geben in ihrer Veröffentlichung¹¹⁰⁾ nur die geglätteten Kurven an, aber auch dort sieht man, daß an beiden Ästen der Energieverteilung in diesem Bereich eine Abweichung vorliegt.

Die beschriebene Struktur ist auch in hochauflösenden XPS-Spektren nicht sichtbar¹¹³⁾, weil dort das Auflösungsvermögen immer noch bei 600 meV liegt.

In der halblogarithmischen Darstellung und noch deutlicher in den $R(\epsilon)$ -Kurven unserer gemessenen Energieverteilungen (Abb. 4.20 b,c) ist in dem Bereich niedriger Zählraten eine statistische Streuung sichtbar. Zugleich werden oberhalb des Fermi-niveaus mehr Elektronen gezählt als der theoretischen Energieverteilung entspricht: dieser Effekt ist auf die schon erwähnte Elektron-Elektron-Wechselwirkung zurückzuführen. Er kann prinzipiell nicht eliminiert werden und beschränkt somit die Anwendung der Feldemissionsspektroskopie. Er kann auch die erhöhte Zählrate weit unterhalb des

Ferminiveaus verursachen, aber es ist nicht auszuschließen, daß dort auch einige Streuelekttronen des Analysators erscheinen.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Dionne und Rhodin¹¹⁰⁾ stellten wir fest, daß bei 150 K nach der vollständigen Belegung der Ir(111)-Fläche mit H_2 und auch mit CO und NH_3 die Zusatzstruktur verschwindet und die resultierende TED im wesentlichen der des freien Elektronengases entspricht. Man kann auch nicht annehmen, daß bei der Wasserstoffadsorption zusätzlich CO aus dem Restgas adsorbiert wurde, da der Partialdruck von CO unter 10^{-11} Torr lag und zudem keine Erhöhung der Austrittsarbeit beobachtet werden konnte.

In den Abb. 4.22 a,b sind die Energieverteilungen und $R(\epsilon)$ -Kurven der reinen und mit CO, O_2 , H_2 und NH_3 belegten Ir(111)-Fläche bei 293 K dargestellt. Man erkennt zunächst, daß bei dieser höheren Temperatur die Zusatzstruktur in der reinen Fläche weniger ausgeprägt ist. Dies kann einfach darauf zurückgeführt werden, daß unter dem Temperatureinfluß die Struktur verschmiert, indem Elektronen aus dem s-ähnlichen Band in höhere Zustände angeregt werden.

Nach der Adsorption von CO und O_2 (die Sauerstoffbelegung wurde auch bei 550 K und einem Druck von 10^{-6} Torr durchgeführt) erhält man wiederum eine Energieverteilung, die der des freien Elektronengases entspricht, während nach der Adsorption von H_2 und NH_3 Teile der Zusatzstruktur erhalten bleiben. (Die Änderung der Austrittsarbeit bei der Sauerstoffadsorption wurde mit +0,6 eV angenommen, wie sie an Pd-Einkristallen gemessen wurde¹¹⁴⁾ - die $\Delta\phi$ -Werte als Resultat der FN-Kurven lagen unwahrscheinlich hoch). Vermutlich belegen bei Raumtemperatur die letzteren Gase nur unvollständig die Metalloberfläche, wie es schon im Teil 3.4 dieser Arbeit an Hand der Austrittsarbeit und des Desorptionsverhaltens nachgewiesen wurde.

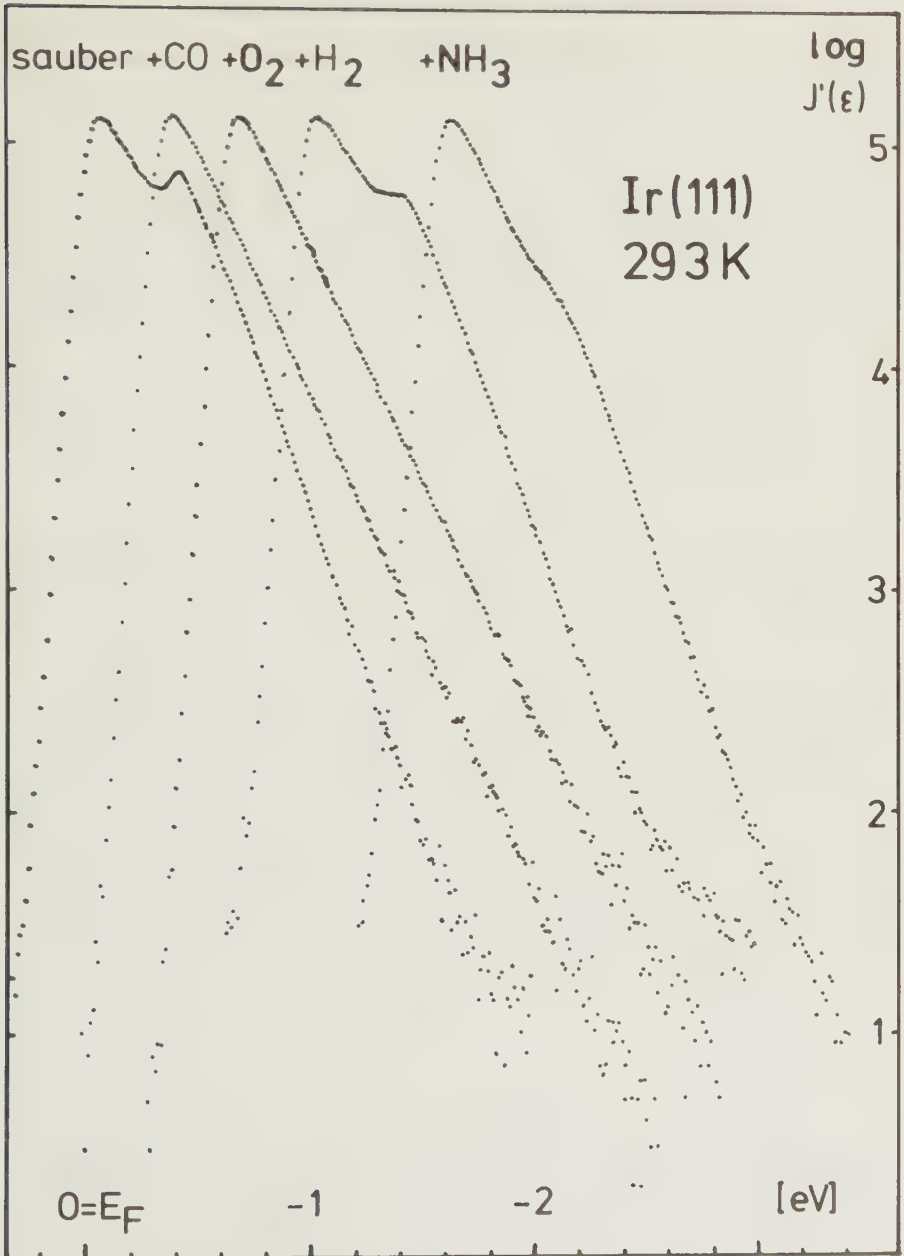


Abb. 4.22 a Die logarithmischen TED-Kurven für die saubere und bedeckte Ir(111)-Fläche bei 293 K

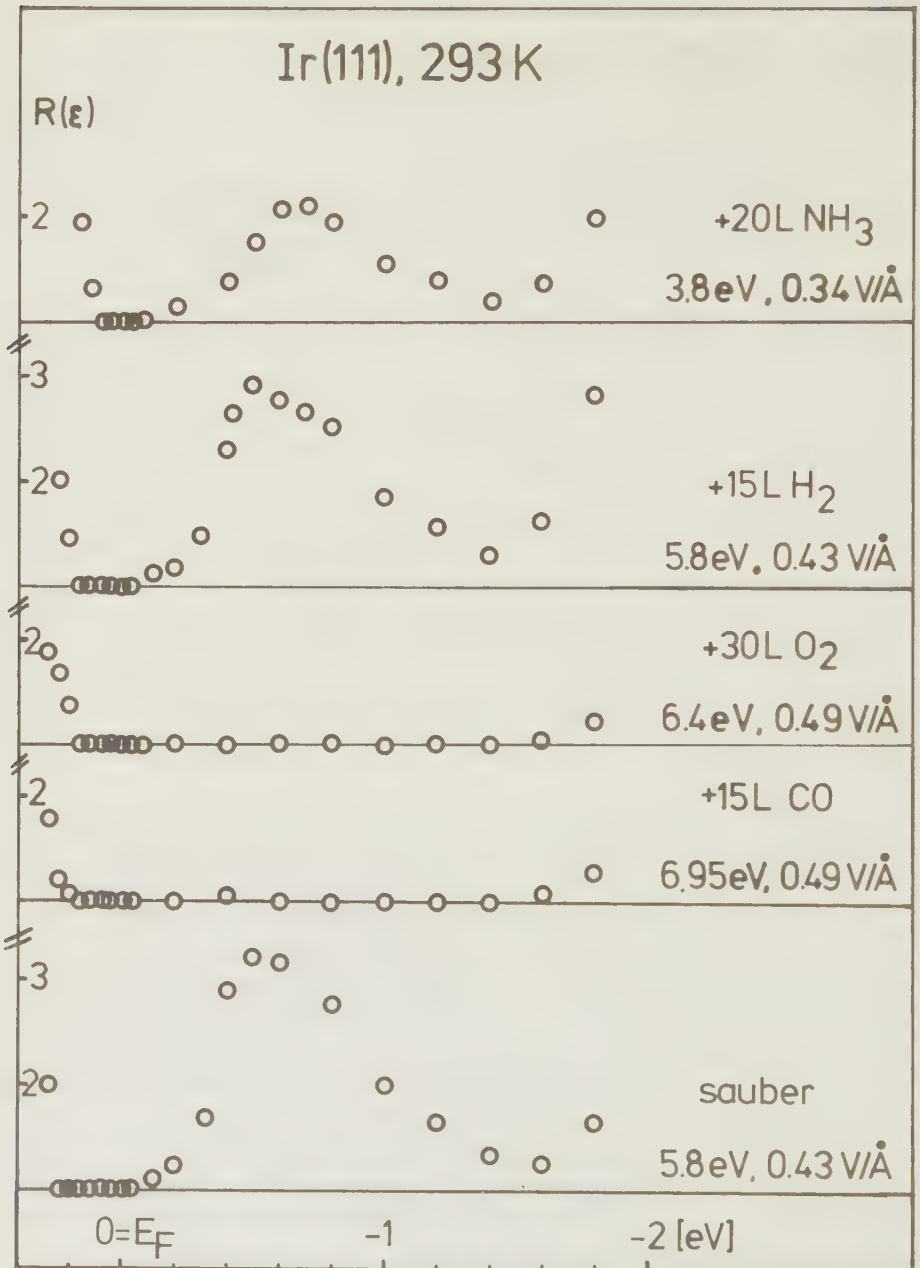


Abb. 4.22 b Die $R(\epsilon)$ -Kurven für die saubere und bedeckte Ir(111)-Fläche bei 293 K

Die Adsorption von CO bei 293 K ist von uns mit sukzessiver Belegung verfolgt worden: in den Abb. 4.23 a-c sind die Energieverteilungen bei Dosen von 0,6, 2 und 15 L dargestellt. Bei einer geringen Belegung steigt zunächst die Zustandsdichte bei 0.6 eV unterhalb des Fermi-niveaus an und fällt dann mit steigender Belegung, wobei sich die Zusatzstruktur in Richtung negativerer Energien bewegt.

Das Verschwinden der Zusatzstruktur mit ihrem s-ähnlichen Charakter in der (111)-Richtung von Iridium nach der Adsorption von Gasen kann über die nähere Betrachtung der Tunnelwahrscheinlichkeit erklärt werden.

Es ist eine allgemeine Erfahrung, daß die Elektronenemission aus einem Festkörper von der Größe der Überlappung zwischen dem jeweiligen Metallorbital an der Oberfläche und der Wellenfunktion des freien, emittierenden Elektrons abhängt. Dabei stellt man fest, daß eine Beziehung zu der kinetischen Energie des emittierenden Elektrons und der Form des Metallorbitals besteht: bei einer geringen Energie ist die Überlappung mit einem s-Orbital am größten, während mit steigender Energie zunächst die Überlappung mit einem p- und dann mit einem d-Orbital wächst (anschaulich kann man sich das erklären, indem man s-, p- oder d-Orbitale, die zunehmend mehr Knoten besitzen (=Vorzeichenwechsel), mit einer Wellenfunktion wechselwirken läßt, die bei kleinen kinetischen Energien eine große Wellenlänge und bei großen Energien eine kleine aufweist).

Dieses Modell erklärt noch einmal, daß in der Feldemission, in der die emittierten Elektronen in der Nähe der Metalloberfläche eine geringe Geschwindigkeit besitzen, die Tunnelwahrscheinlichkeit von d-Elektronen klein ist. Umgekehrt ist in der Photoemission die Emission über d-Bänder bevor-

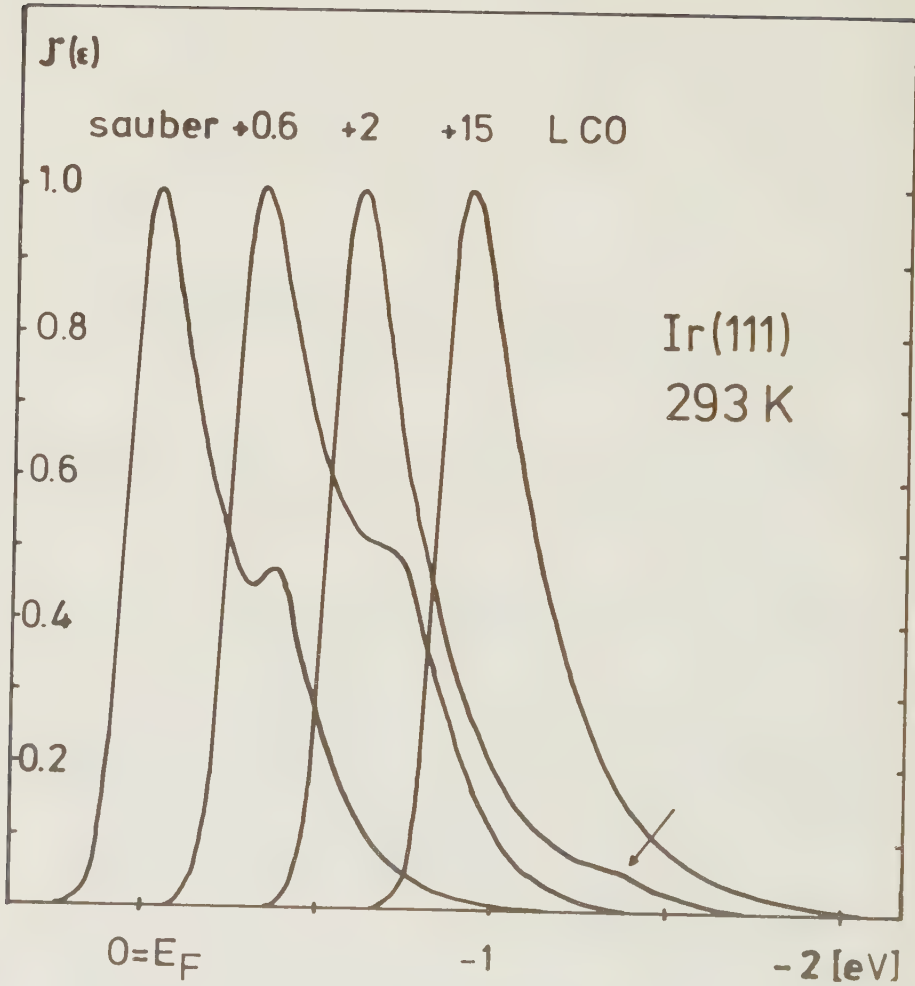


Abb. 4.23 a Die linearen TED-Kurven für die sukzessive CO-Belegung der Ir(111)-Fläche bei 293 K

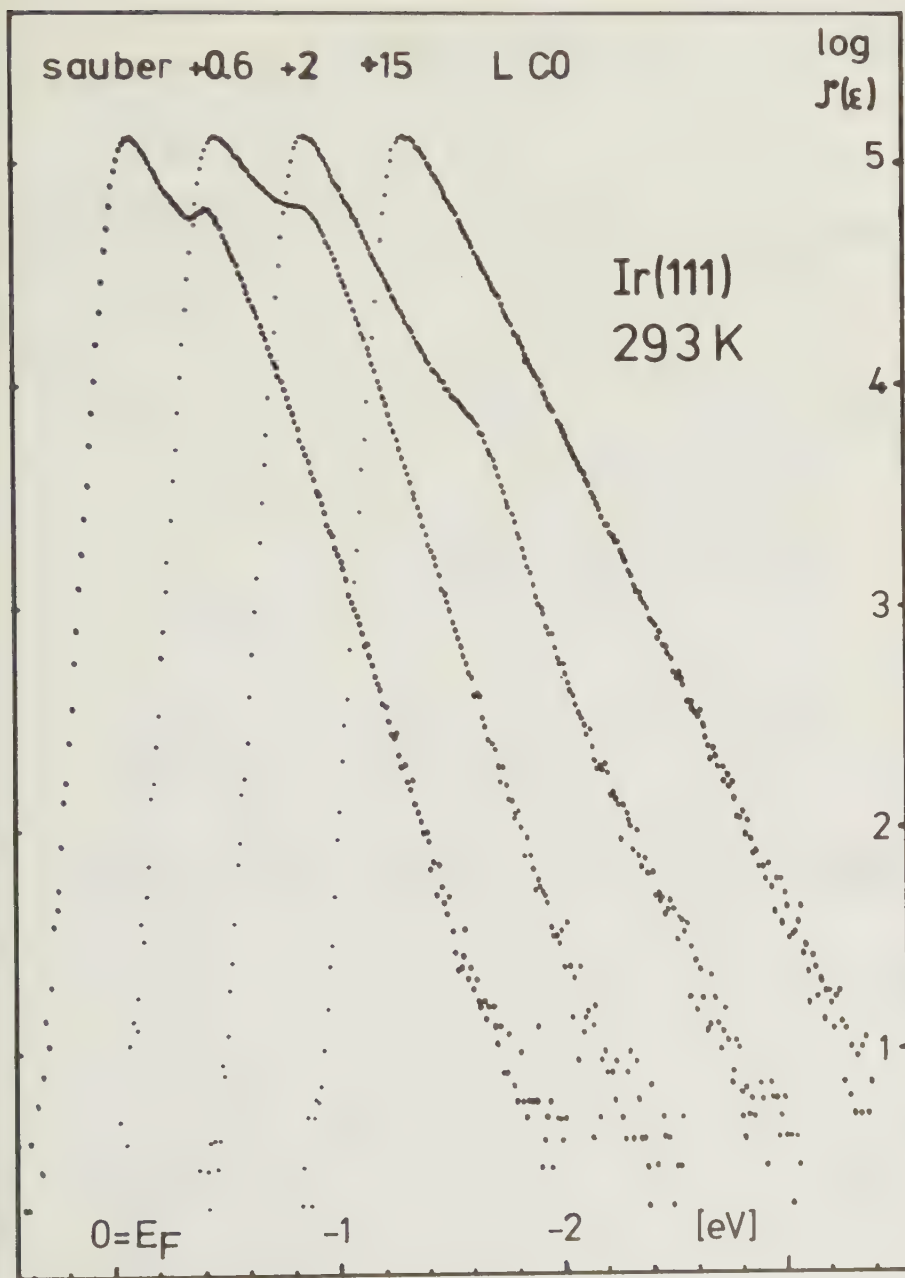


Abb. 4.23 b Die logarithmischen TED-Kurven für die sukzessive CO-Belegung der Ir(111)-Fläche bei 293 K

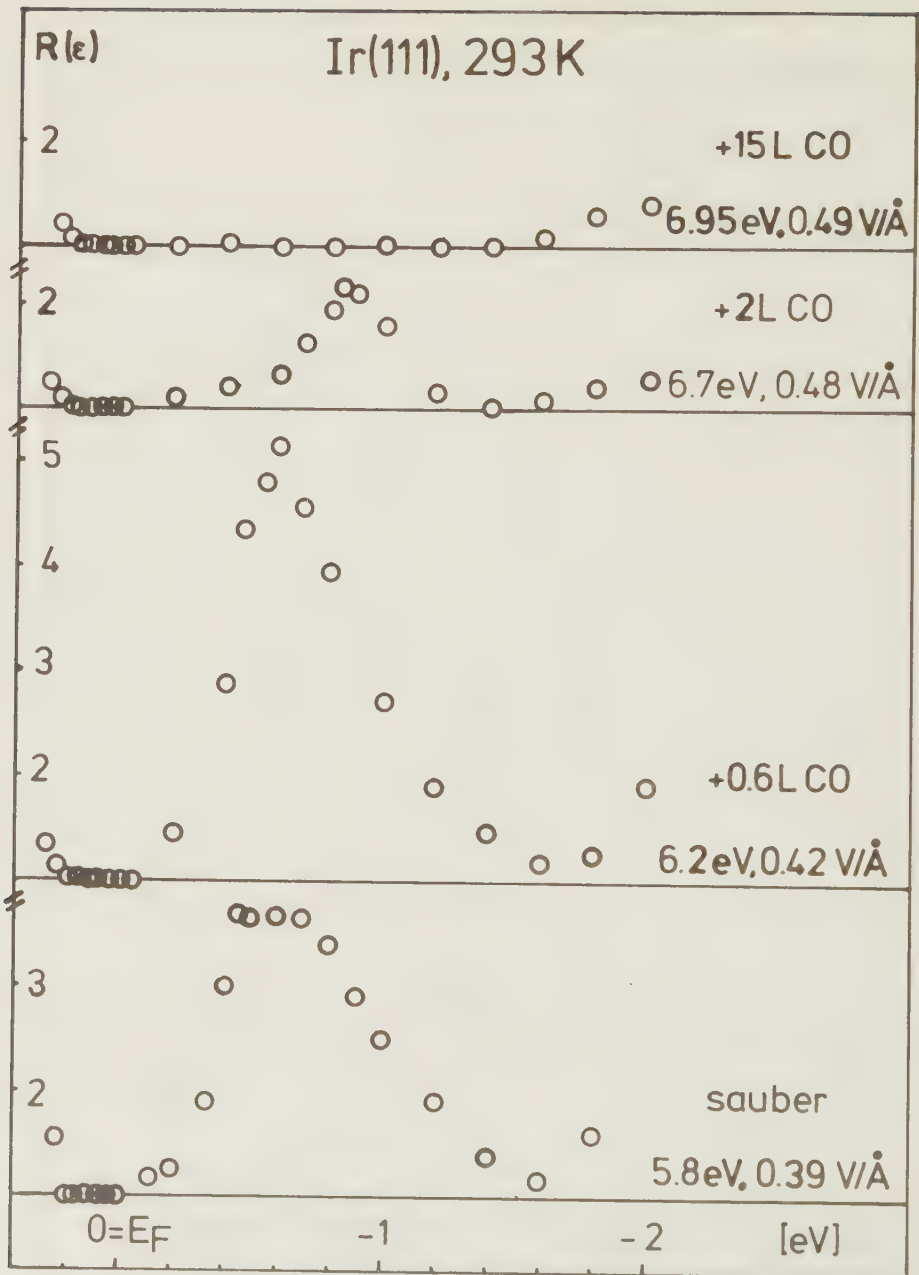


Abb. 4.23 c Die $R(\epsilon)$ -Kurven für die sukzessive CO-Belegung der Ir(111)-Fläche bei 293 K

zugt, weil dort die Elektronen eine relativ große Geschwindigkeit besitzen.

Angewandt auf die Adsorption heißt dies: durch die Kopplung des Adorbitals vom Adsorptiv an das Metallorbital wächst der d-Charakter des letzteren (ein zusätzlicher Knoten!) und somit sinkt die Tunnelwahrscheinlichkeit. In unserem Beispiel tritt die Wechselwirkung zwischen dem s-ähnlichen Band in der Ir(111)-Richtung mit dem δ -Orbital bzw. dem 1s- oder 2p-Orbital von CO, NH_3 , H_2 und O_2 auf.

Es ist auch eine allgemeine Annahme in dem Chemisorptionsmodell von Doyen¹²²⁾, daß dessen Orbitale teilweise einen antibindenden Charakter besitzen. Dieser führt zu einer Verringerung der interelektronischen Abstoßung, die man insbesondere wegen des Übergreifens der Elektronenwolke in einem Metall über die Grenzen des Festkörpers hinaus zu beachten hat.

Zugleich beobachtet man in der Abb. 4.23 c bei einer Belegung mit 0,6 L CO ein anfängliches Schmalwerden und Vergrößerung der s-Zustandsdichte und bei höherer Belegung eine Bewegung des Bandniveaus in Richtung negativerer Energie. Diese beiden Effekte können nicht eindeutig erklärt werden. Zwar gibt es von Haydock und Kelly¹²¹⁾ Berechnungen über die Änderung der Zustandsdichte unter dem Einfluß von Adatomen, welche den ersten Effekt vorhersagen - aber sie gelten nur für metallische Adsorptive (es ist das gleiche Phänomen, welches die "band-edge compression" hervorruft). Weiterhin würde man auf Grund der Wechselwirkung zwischen Metall und Adatomorbital gerade eine Verschiebung des Bandniveaus in Richtung höherer Energie erwarten. Es ist aber durchaus möglich, daß in unseren Messungen eine Verschiebung des Niveaus nur vorgetauscht wird: dessen energetisch höher liegender Teil reagiert auf Adsorptiveinflüsse empfindlicher, da dort die Tunnelstrecke geringer ist.

Allgemein kann man also festhalten, daß beim Vorliegen einer echten Chemisorption (Bindungsenergie >10 kcal/Mol) Bandstruktureffekte in der Feldemission auf Grund des oben beschriebenen Mechanismus abgeschwächt werden. Dieser Mechanismus ist ebenso für den häufig beobachteten "Anti-resonanzpeak" in den Differenzspektren der Photoemission verantwortlich: er tritt z.B. bei der Adsorption von CO auf Pd¹¹⁹⁾ und Ni¹²⁰⁾ auf und beschreibt dort die entsprechende Abnahme der Emission von d-Zustandsdichten.

Während die mit CO, O₂ und H₂ belegte Ir(111)-Fläche nach dem Glühen wieder die normale Energieverteilung der reinen Oberfläche zeigte, veränderte sie sich interessanterweise permanent unter dem Einfluß der NH₃-Adsorption. Obwohl die Spitze nach der Adsorption mehrfach kurz auf ca. 2300 K geglüht und kurzzeitig feldverdampft wurde, trat die Zusatzstruktur nach dieser Reinigungsprozedur nur in abgeschwächter Form auf, wie in der Abb. 4.24 zu sehen ist. Der Enhancement-Faktor liegt im Maximum bei 2,1 statt bei 3,2 Einheiten. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß im Restgas keine Spuren von NH₃ mehr vorhanden waren.

Vermutlich tritt durch die NH₃-Adsorption eine Rekonstruktion der Oberfläche auf, die zu einer Erweiterung bzw. Umwandlung der Bindungsstruktur führt. Ähnliches wurde auch von Boszo u.a.¹¹⁵⁾ nach der Belegung von Fe(110)-Einkristallen mit NH₃ gefunden: sie wiesen dort eine Umordnung der dichten (110)-Fläche zu lockerer gebundenen Strukturen nach.

In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung einer Oberflächenrekonstruktion fanden wir, daß nach 10minutigem Glühen der Spitze bei 1200 K unter einem O₂-Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr wieder die geordnete (111)-Struktur hergestellt wurde. Auf Grund der NH₃-Adsorption werden also die obersten Atomlagen verändert, wobei allerdings die Ausheilung kinetisch gehemmt ist.

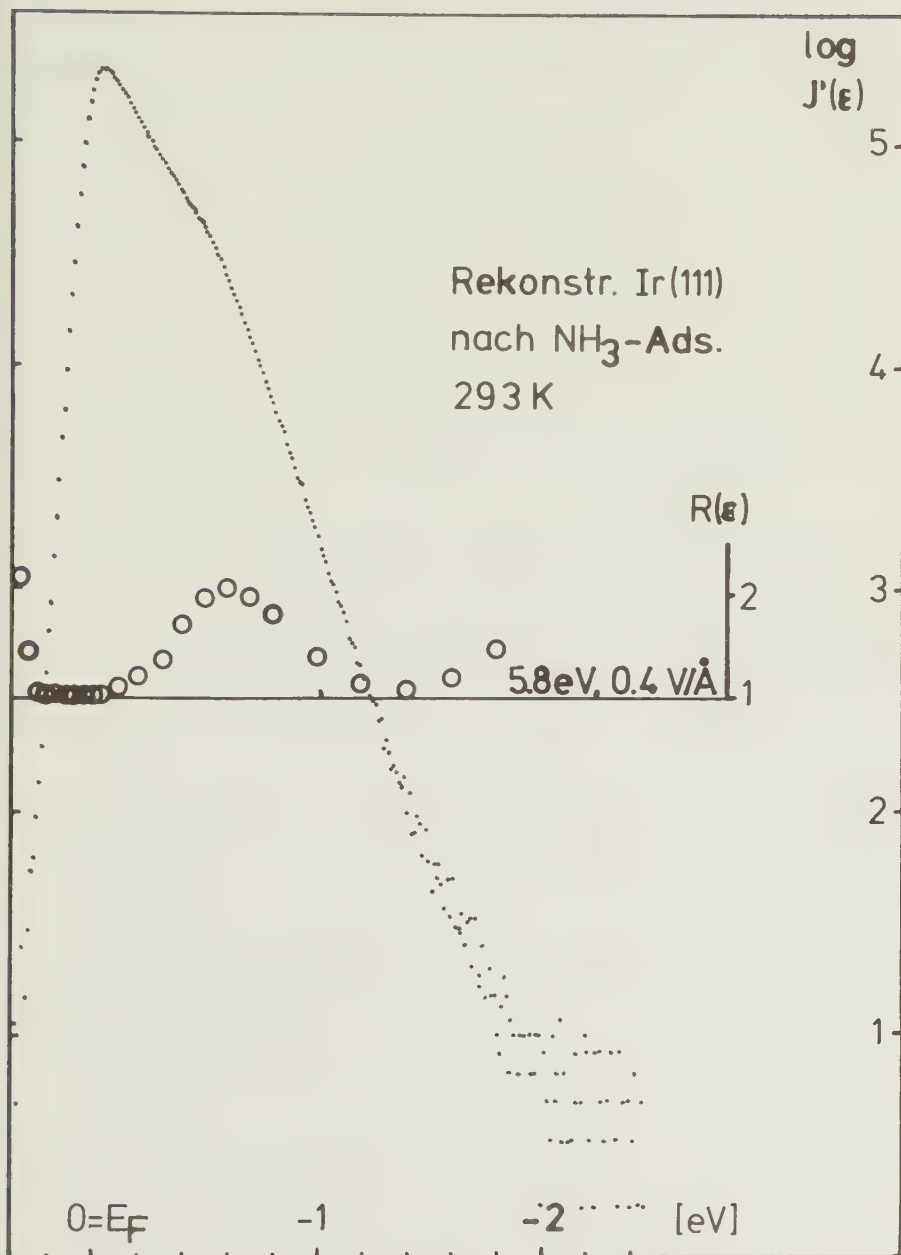


Abb. 4.24 Die TED- und $R(\epsilon)$ -Kurve für die rekonstruierte Ir(111)-Fläche nach NH_3 -Adsorption

4.4.2 Die (100)-Fläche von Iridium

Nach den Bandstrukturberechnungen von Andersen¹⁰⁹⁾ (siehe Abb. 4.21) liegen ebenso wie in der (111)-Richtung auch in der (100)-Richtung unmittelbar am Fermi-niveau zwei flach verlaufende d-Bänder. Darunter liegen zwei steilere s-Bänder, deren Maxima (hohe Zustandsdichte!) zwar mit der (100)-Zone zusammenfallen, aber oberhalb des Fermi-niveaus liegen und damit nicht in der Feldemissionsspektroskopie erscheinen. Im Resultat wird man also in der Energieverteilung der Feldelektronen ein Gemisch aus d- und s-Zuständen vorliegen haben; jedoch werden die tunnelnden Elektronen überwiegend s-Elektronen sein auf Grund deren wesentlich höheren Tunnelwahrscheinlichkeit.

In Übereinstimmung damit erkennt man in den Abb. 4.25 a,b für die saubere (100)-Fläche des Iridiums bei 150 K die Energieverteilung eines freien Elektronengases. Bei -1,2 eV liegt ein leichtes Maximum in der $R(\xi)$ -Kurve vor, welches der Unterkante der d-Bänder entsprechen könnte (-1,3 eV); aber solche geringen Effekte in der Feldemission sind nicht zuverlässig.

Eine Rekonstruktion, wie sie schon lange an (100)-orientierten Ir-Einkristallen bekannt ist¹²⁶⁾, äußert sich in gewissen Anomalien in unseren Energiespektren; die Energieverteilung einer frisch geätzten Ir-Spitze zeigte, wie oben beschrieben, für die saubere (100)-Fläche das Verhalten eines freien Elektronengases; dagegen traten nach längeren Zyklen von Glühen und Adsorption Abweichungen auf. Wie in Abb. 4.26 dargestellt, erhöht sich bei solch relativ stumpfen Spitzen die Emission ab ca. -0,6 eV unterhalb E_F . Das Maximum der $R(\xi)$ -Kurve liegt bei -1,4 eV und ist nur wenig ausgeprägt, da sich dort bald der Untergrund von "heißen Elektronen" anschließt. Diese Änderung gibt einen Hinweis auf die Rekonstruktion der Ir(100)-Fläche. Nach Untersuchungen von Michel¹³⁴⁾ an makroskopischen Flächen bildet

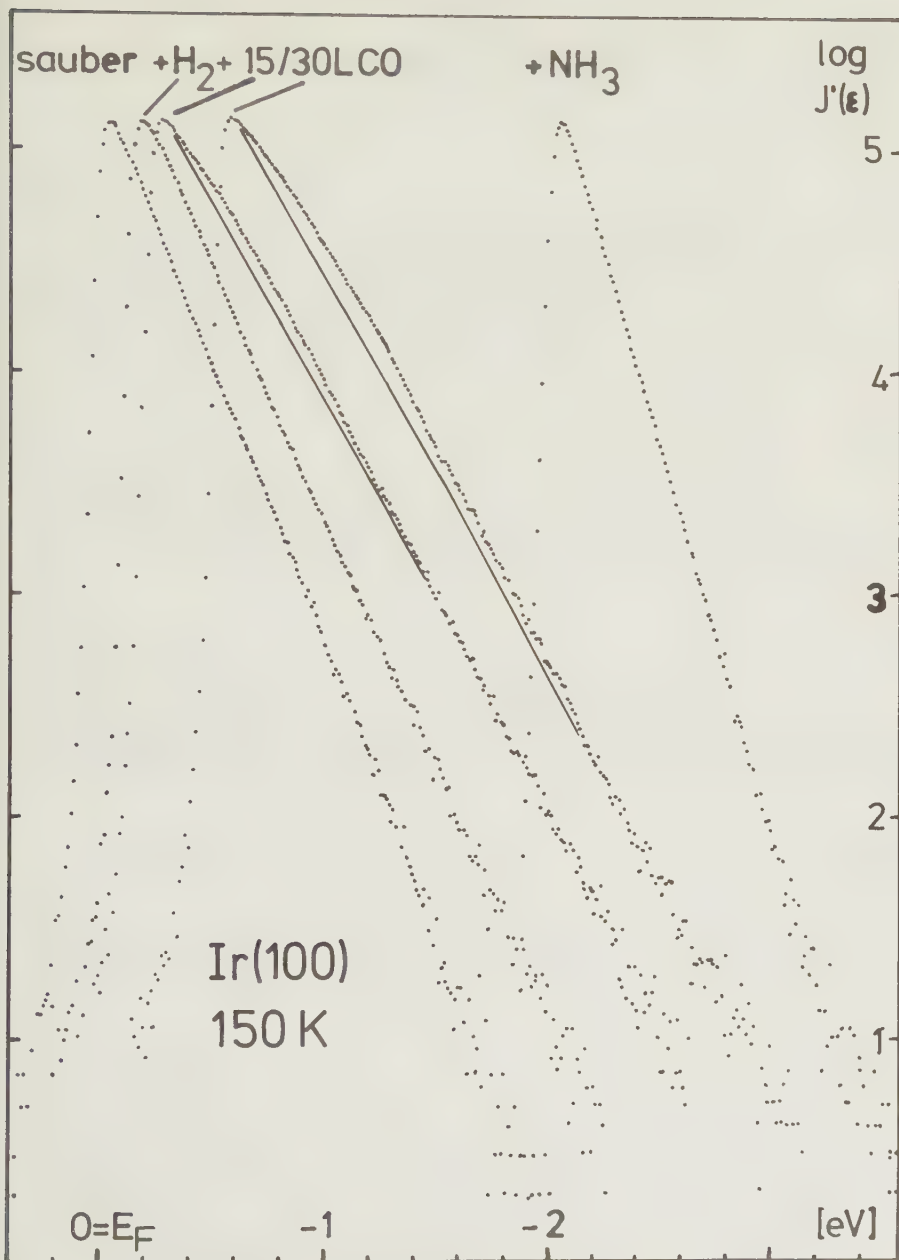


Abb. 4.25 a Die logarithmischen TED-Kurven für die saubere und bedeckte Ir(100)-Fläche bei 150 K

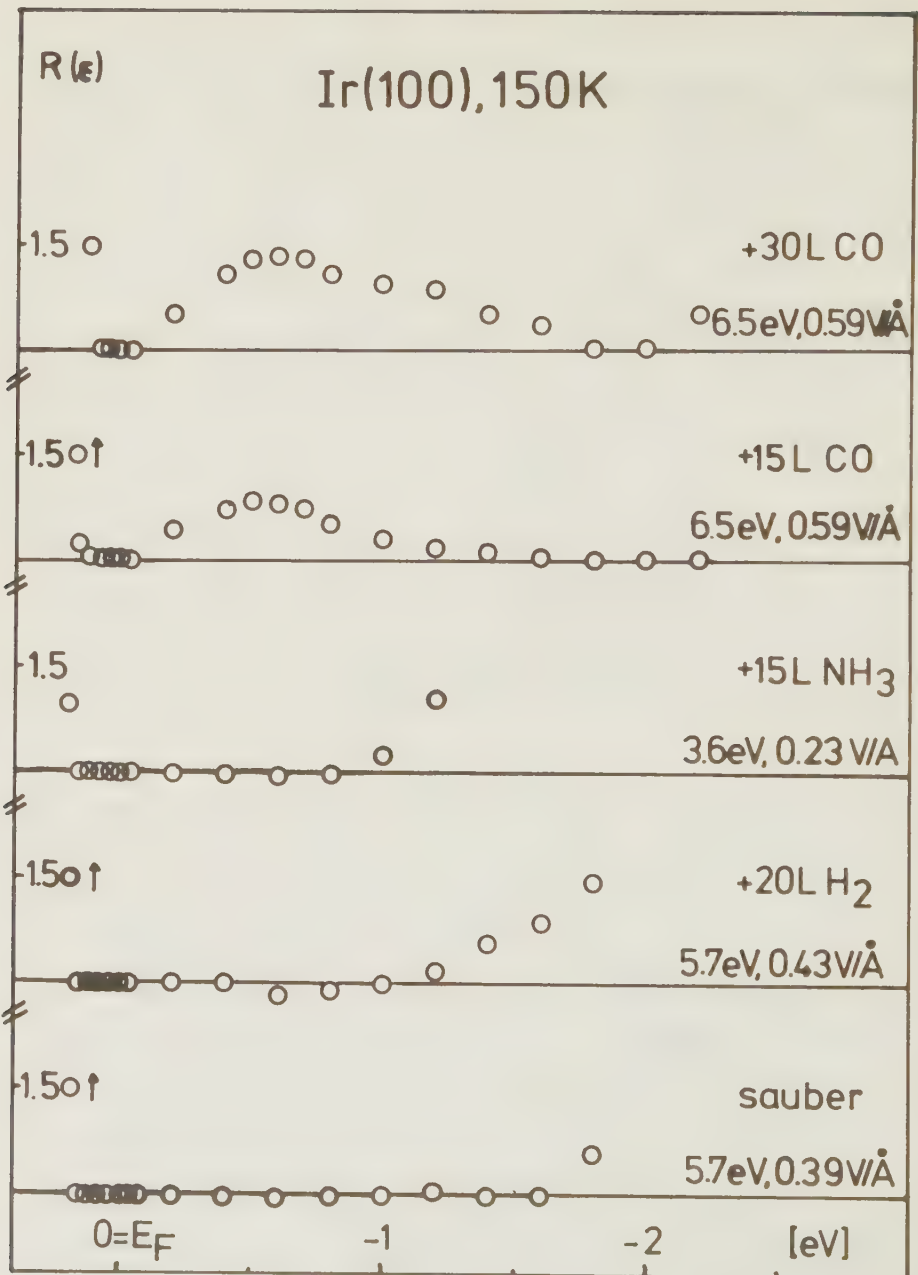


Abb. 4.25 b Die $R(\epsilon)$ -Kurven für die saubere und bedeckte $\text{Ir}(100)$ -Fläche bei 150 K

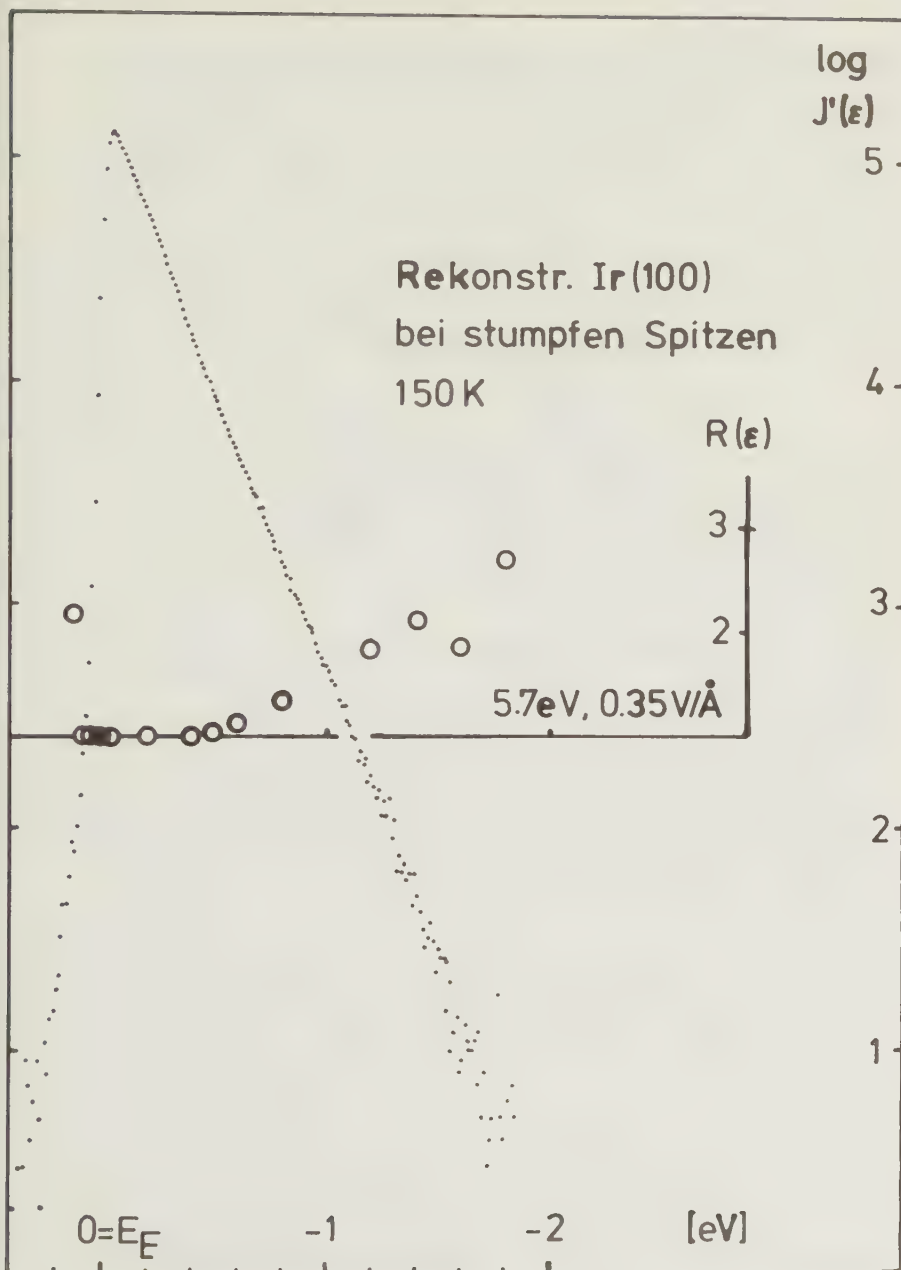


Abb. 4.26 Die TED- und $R(\epsilon)$ -Kurven für die teilweise rekonstruierte Ir(100)-Fläche

sich dabei eine (111)-ähnliche Oberflächenstruktur aus, was mit unserer Beobachtung übereinstimmt. Zwar ist diese Zusatzstruktur in der TED nicht so ausgeprägt wie bei der echten (111)-Fläche und ist auch zu negativeren Energien hin verschoben, jedoch liegen auf einer feinen Metallspitze von einem Einkristall unterschiedene Verhältnisse vor. Es erscheint plausibel, daß gerade bei der Vergrößerung der Spitze dieser Effekt auftritt und ein der (111)-Fläche ähnliches Verhalten der $R(\epsilon)$ -Kurve bemerkbar ist.

Nach der Adsorption von H_2 und NH_3 treten keine wesentlichen Änderungen in den Energieverteilungen auf, während die CO-Belegung bis zur Sättigung die Emission dicht unterhalb des Fermi-niveaus erhöht. Das Maximum der $R(\epsilon)$ -Kurve beträgt 1,45 Einheiten und liegt bei -0,6 eV.

Diese Abweichung vom Verhalten des freien Elektronengases kann mit Hilfe von Bandmodellberechnungen von Doyen¹²²⁾ bezüglich der Chemisorption erklärt werden. Dabei ging er vom Anderson-Modell aus, in dem das Elektron eines Adteilchens vom Metall ein konstantes Potential sieht; die Bindung kommt durch die Aufteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons auf das Metall und das Adteilchen zustande.

Im speziellen Fall der CO-Adsorption wird die Wechselwirkung des $\pi 2p$ - und $\pi^* 2p$ -Orbitals mit dem d-Band und des $6 2p$ -Orbitals mit dem s-Band berücksichtigt, wie es Symmetrieüberlegungen plausibel erscheinen lassen. Es gilt heute als gesichert, daß im Adsorbat das CO-Molekül senkrecht zur Festkörperoberfläche steht und die Kopplung über das C-Atom stattfindet. Dies hat seinen Grund darin, daß die Rückbindung vom Metall in das unbesetzte $\pi^* 2p$ -Orbital, das auf das C-Atom konzentriert ist, eine stärkere Energieabsenkung hervorruft, als die Elektronendonation vom be-

setzten π^*2p -Orbital (hoher Lokalisierungsgrad am O-Atom) in das Metall. In der folgenden Abbildung ist dieser Bindungsmechanismus dargestellt:

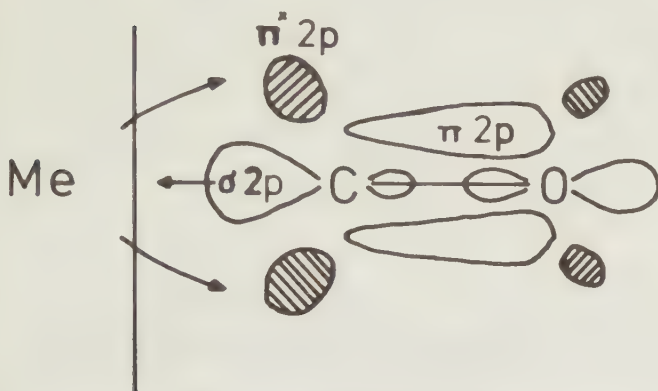


Abb. 4.27 Der Bindungsmechanismus der Chemisorption von CO

Das Ergebnis der Rechnung für das Energieniveauschema des Oberflächenmoleküls auf einer Ni-Oberfläche wird in Abb. 4.28 gezeigt. Man erkennt, daß auf Grund der schon erwähnten Abstoßung der Elektronenhüllen sich die Energieniveaus um etwa 4 eV nach oben verschieben (= Größenordnung der Austrittsarbeit). Zusätzlich wird durch die Überlappung des π^*2p -Orbitals mit den d-Elektronen des Metalls ein Zustand aus dem d-Band abgespalten, der dann bei -0,2 eV unterhalb des Fermi-niveaus liegt. Es ist dieses Niveau, das die erhöhte Zustandsdichte in der TED unterhalb des Fermi-niveaus hervorruft.

Die weiter unterhalb des Fermi-niveaus liegenden Bindungs-niveaus sind in der Feldemission naturgemäß nicht sichtbar. Sie sind jedoch in UPS-Messungen nachgewiesen worden: bei der Adsorption von CO auf verschiedene Pd-Flächen¹¹⁹⁾

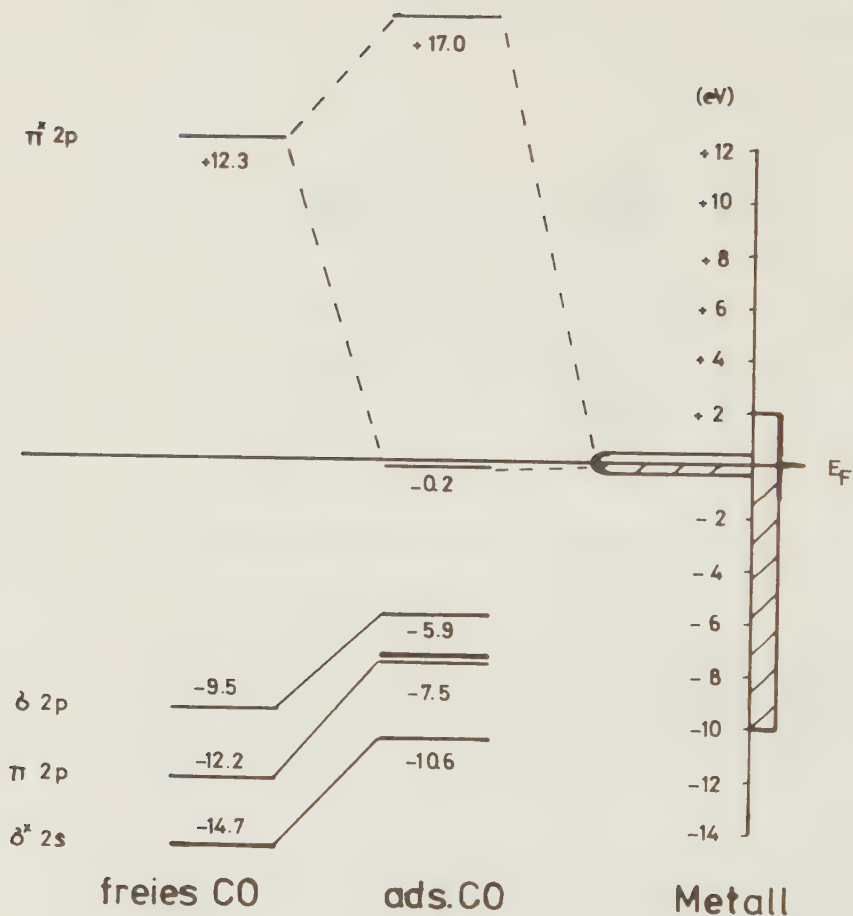


Abb. 4.28 Die elektronischen Niveaus für freies und adsorbiertes CO¹²²⁾

Ni(111)¹²⁰⁾ und auch bei der Metallcarbonylverbindung Rh₆(CO)₁₆¹²³⁾ sind bei ca. -8 eV ein breiter Peak ($\sigma 2p$, $\pi 2p$) und bei -11 eV ein schmaler Peak ($\delta^* 2s$) sichtbar.

Die beiden oberen Niveaus sind im Photoelektronenspektrum von gasförmigem CO deutlich aufgespalten¹²⁴⁾ und neuerdings auch bei der Chemisorption von CO auf Ir(100)¹²⁵⁾ separat gefunden worden. Weiterhin ist dort im Differenzspektrum dicht unterhalb des Fermi-niveaus eine deutliche Abnahme der Intensität sichtbar, die schon als "Antiresonanzerscheinung" erwähnt worden ist und hier durch die Rückbindung von d-Elektronen in die antibindenden π^*2p -Orbitale zustande kommt (dieser Effekt wird wohl die Beobachtung des von uns gefundenen Niveaus im UPS verhindern).

Die Adsorption bei 293 K läßt für die Belegung mit H_2 wiederum das Verhalten des freien Elektronengases erkennen (Abb. 4.29 a,b). NH_3 adsorbiert bei dieser Temperatur nicht in bemerkbaren Mengen auf Ir(100), als daß sich eine Änderung der Austrittsarbeit ergäbe.

In der Energieverteilung der mit CO belegten Ir(100)-Fläche erscheint bei -0,5 eV eine ähnliche Erhöhung der Emission wie bei 150 K, allerdings beträgt das Maximum der $R(E)$ -Kurve nur 1,25 Einheiten. Eine entsprechende Abhängigkeit eines Chemisorptionszustandes von der Temperatur ist von Young und Gomer¹²⁷⁾ bei der Adsorption von CO auf eine Wolframspitze gefunden worden: sie beobachteten für dieses System bei ca. -2 eV unterhalb des Fermi-niveaus eine erhöhte Zustandsdichte, die bei einer Temperaturerhöhung über 350 K verschwindet. Vermutlich gehen solche Temperatureinflüsse mit einer Änderung der Bindungskonfiguration einher ("bridge" oder "on top"). Das Chemisorptionsniveau von W/CO bei -2 eV könnte dem von uns gefundenen Zustand entsprechen - allerdings ist ein direkter Vergleich schwer möglich, da Wolfram ein bcc-Gitter besitzt.

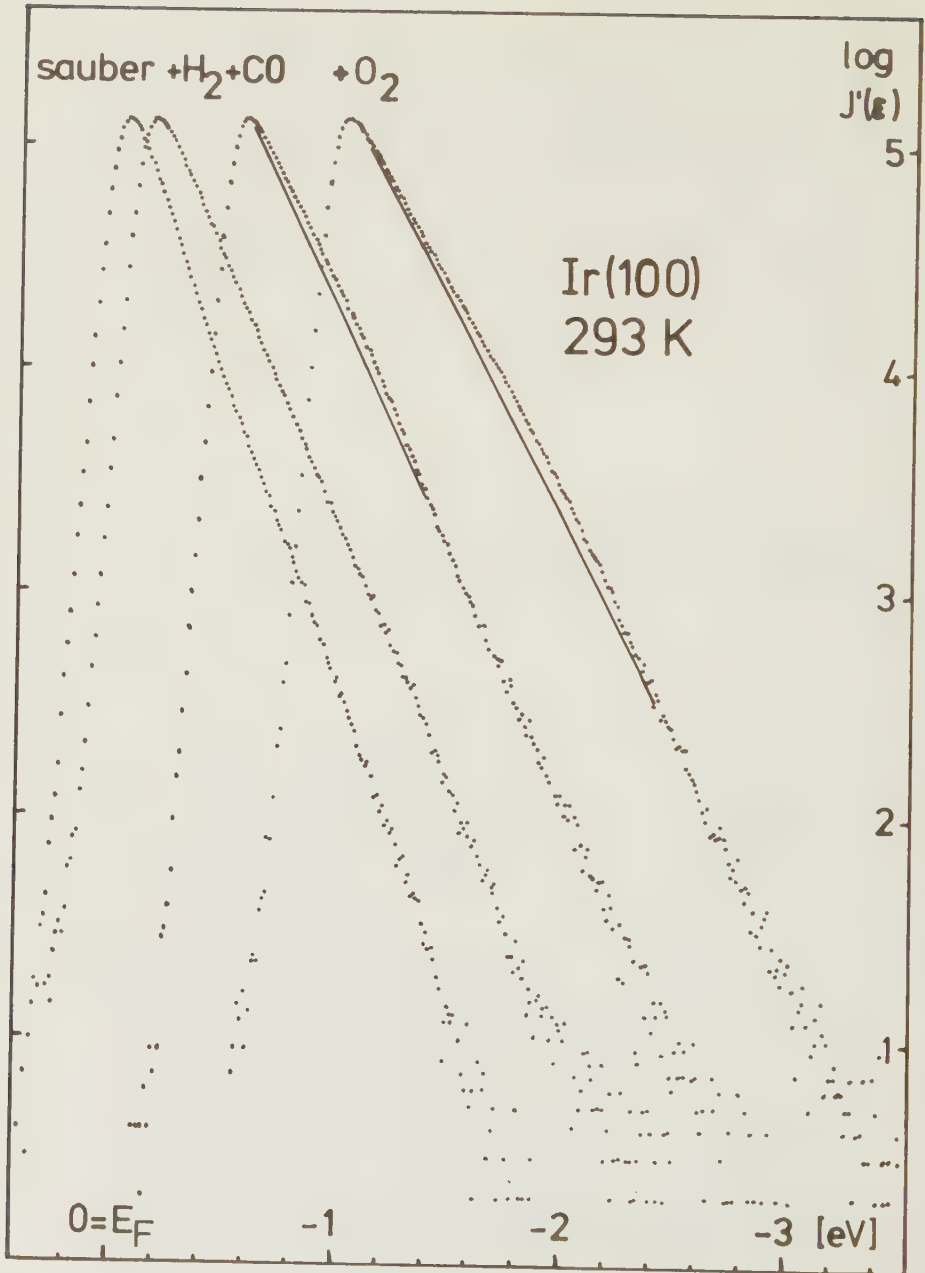


Abb. 4.29 a Die logarithmischen TED-Kurven für die saubere und bedeckte Ir(100)-Fläche bei 293 K

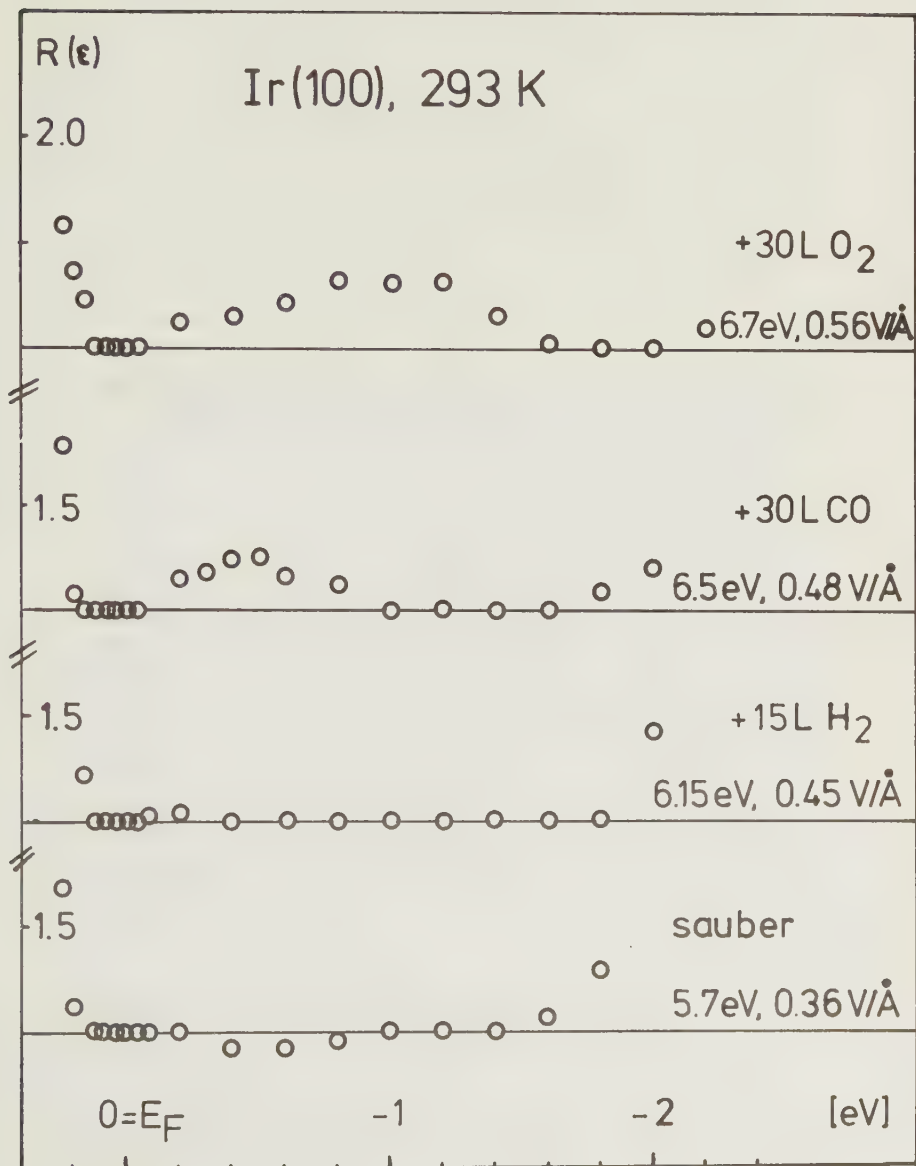


Abb. 4.29 b Die $R(\epsilon)$ -Kurven für die saubere und bedeckte Ir(100)-Fläche bei 293 K

Die Adsorption von O_2 auf Ir(100) bei 293 K führt zu einer breiten Zusatzstruktur in der Energieverteilung, deren Maximum $R(\epsilon) = 1,3$ Einheiten beträgt und bei ca. $-1,0$ eV liegt.

Nach den Bandmodellberechnungen von Doyen¹²²⁾, in denen die 2s-Elektronen an das s-Band und die 2p-Orbitale an das d-Band angekoppelt wurden, erhält man das folgende Energieniveauschema für die Chemisorption auf Ni:

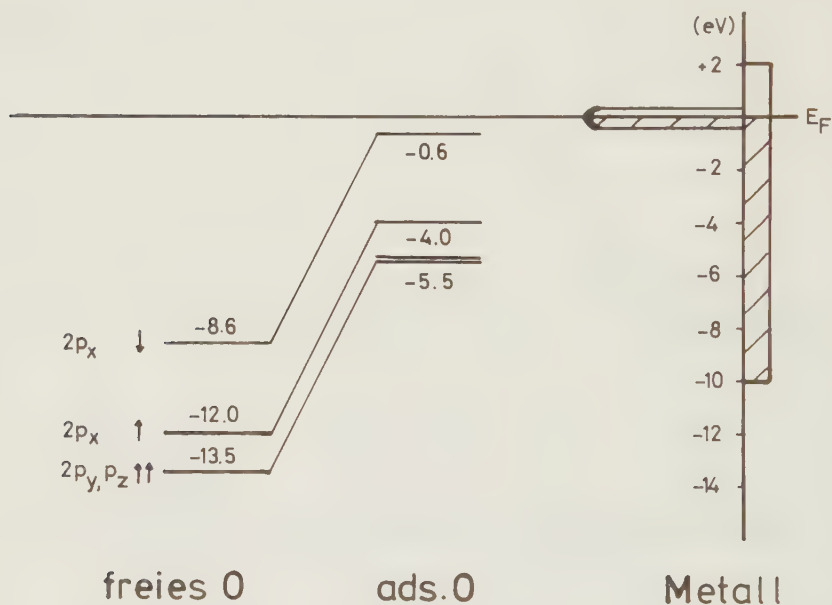


Abb. 4.30 Das Energiespektrum für das chemisorbierte Sauerstoffatom

Unter der Voraussetzung, daß Sauerstoff dissoziativ adsorbiert, muß man von dem Triplettzustand des O-Atoms aus-

gehen. Durch die Wechselwirkung mit dem Metall werden die entarteten $2p_y$ - und $2p_z$ -Zustände aufgespalten.

In den UPS-Spektren von mit O_2 belegtem $Ru(100)$ ¹²⁸⁾ und $Ir(111)$ ¹²⁹⁾ werden die beiden tiefer liegenden p-Zustände als breiter Peak beobachtet, während der obere p-Zustand, der theoretisch bei $-0,6$ eV liegt, dem in dieser Arbeit beobachteten Peak zuzuschreiben ist. Dieser kann in der Photoelektronenspektroskopie nicht beobachtet werden, da nach der Adsorption von O_2 auf Übergangsmetallen (siehe auch CO-Adsorption) dicht unterhalb des Fermi-niveaus ein starker Intensitätsverlust festgestellt wird.

Die Oxidbildung bei höherer Temperatur kann in der Feld-emission nicht in sinnvoller Weise verfolgt werden: nach einer Behandlung der Ir-Spitze bei 1200 K und einem O_2 -Druck von 10^{-6} Torr erhält man ein völlig regelloses FEM-Bild mit vielen hellen Flecken (die TED-Kurve von solch einem Fleck ließ keine Struktur erkennen). Erniedrigt man die Temperatur auf ca. 550 K, ergibt sich ein körniges aber symmetrisches FEM-Bild; die Energieverteilung von der (100)-Fläche einer solchen Spitze zeigte die entsprechende Struktur, wie sie in Abb. 4.29 dargestellt ist. Aus LEED und UPS-Messungen an $Ir(111)$ -Einkristallen¹²⁹⁾ wurde geschlossen, daß die Oxidation bei höheren Temperaturen (1500 bzw. 800 K und 10^{-5} Torr O_2) nicht zur Ausbildung einer Oxidschicht sondern zur Rekonstruktion der Oberfläche mit eingebetteten O-Atomen und eventuell zu epitaktischem Oxidwachstum führt.

Daß in den Fällen der CO- und O-Adsorption die beobachteten Chemisorptionspeaks in der TED sehr breit erscheinen, ist der schon erwähnten Aufweitung solcher Niveaus durch die Wechselwirkung des Adorbitals mit dem Festkörper zuzuschreiben. Sie liegt bei ca. 1 eV und mehr d.h. in der Feld-

emission wird man kaum scharfe Chemisorptionspeaks beobachten können. Zudem wird deren Lage und Breite noch durch das angelegte elektrische Feld beeinflusst. Caroli u.a.¹³²⁾ wiesen nach, daß diese Effekte schon bei Feldern ab ca. 0,20 V/Å nicht mehr vernachlässigt werden können.

Es sei noch erwähnt, daß die Adsorption von H_2 und NH_3 bei 150 und 293 K keine markanten Zusatzstrukturen in der Energieverteilung der von uns untersuchten Ir-Flächen hervorruft. Aus der Literatur sind uns auch keine diesbezüglichen Beobachtungen von Chemisorptionszuständen in Feldemissionsversuchen an Metallen aus der Platingruppe bekannt.

Zwar ist die Kopplung der 1s- und 2s,2p-Orbitale des H-Atoms an die s- und d-Bänder von Übergangsmetallen geringer als die von anderen Gasen wie z.B. CO und O_2 , jedoch ist dies keine befriedigende Erklärung. Denn in den UPS-Spektren von mit H_2 belegten Ni(111)- und Pd(111)-Flächen¹³⁰⁾ wurden die nach dem Modell von Doyen¹²²⁾ berechneten Chemisorptionsniveaus gefunden, die z.T. dicht unter dem Fermi-niveau liegen. Auch haben Plummer und Bell⁹⁶⁾ bei -0,9 eV unterhalb E_F eine Tunnelresonanz für das System W(100)/H gefunden, die nach dem Modell von Newns¹³¹⁾ erklärt werden kann. Für den chemisorbierten NH_3 sind keine Berechnungen über Bindungszustände bekannt.

Möglicherweise läßt sich das Fehlen eines Chemisorptionspeaks in unseren Messungen aus dem Charakter der Bindungszustandes von H_{ad} dicht unter dem Fermi-niveau erklären; dort handelt es sich -ähnlich wie beim CO-Molekül beschrieben- um einen d-ähnlichen Zustand, der aus dem Metallband abgespalten wurde. Dieses Orbital liegt aber beim Wasserstoff relativ dicht an der Festkörperoberfläche und wird das Elektron auf seinem Tunnelweg weniger beeinflussen können.

Von Plummer und Bell⁹⁶⁾, als den bisher einzigen Autoren, ist über die Beobachtung einer Schwingungsfeinstruktur in der Energieverteilung des FEM berichtet worden. Messungen von Young und Gomer¹²⁷⁾ mit einem Zylinderanalysator (Auflösung: 24 meV) an verschiedenen mit CO belegten W-Flächen haben keine Schwingunganregung bestätigen können. Auch in unseren Ergebnissen ist dafür kein Anhaltspunkt vorhanden. Es darf allgemein bezweifelt werden, daß deren Beobachtung bei einfachen Gasen in der Feldemission möglich ist (schon die Bindungsniveaus erscheinen sehr verschmiert).

4.4.3 Die (110)-Fläche von Iridium

Im Bereich von 2 eV unterhalb E_F befinden sich in der (110)-Richtung nach dem Bandstrukturdiagramm von Abb. 4.21 zwei steil verlaufende Bänder mit s-Charakter. Weil sich s-Elektronen wie freie Elektronen verhalten, ist es nicht verwunderlich, wenn in den folgenden Energieverteilungskurven der Ir(110)-Fläche bei 150 und 293 K die theoretischen Kurven für ein freies Elektronengas erscheinen (Abb. 4.31 a,b und Abb. 4.32 a,b).

Erstaunlich ist allerdings, daß auf dieser Fläche nach der Adsorption von CO nicht die gleichen Effekte auftreten, wie sie im vorigen Abschnitt für die (100)-Fläche beschrieben wurden. Die mit O₂ belegte Fläche weist die schon beschriebene Struktur -jedoch in abgeschwächter Form- auf.

Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß die (110)-Fläche weniger dicht ist -sie besteht aus parallelen Furchen- und zu modifizierten Bindungszuständen des Adsorbats führt. Dem widerspricht jedoch die gleiche Änderung der Austrittsarbeit von +0,8 eV für die CO-Belegung auf der (100)- und (110)-Fläche. Weiterhin war es gerade das Ergebnis der Modellberechnungen von Doyen¹²²⁾, daß der strukturelle Faktor nur von geringer Bedeutung ist d.h. daß das Erschei-

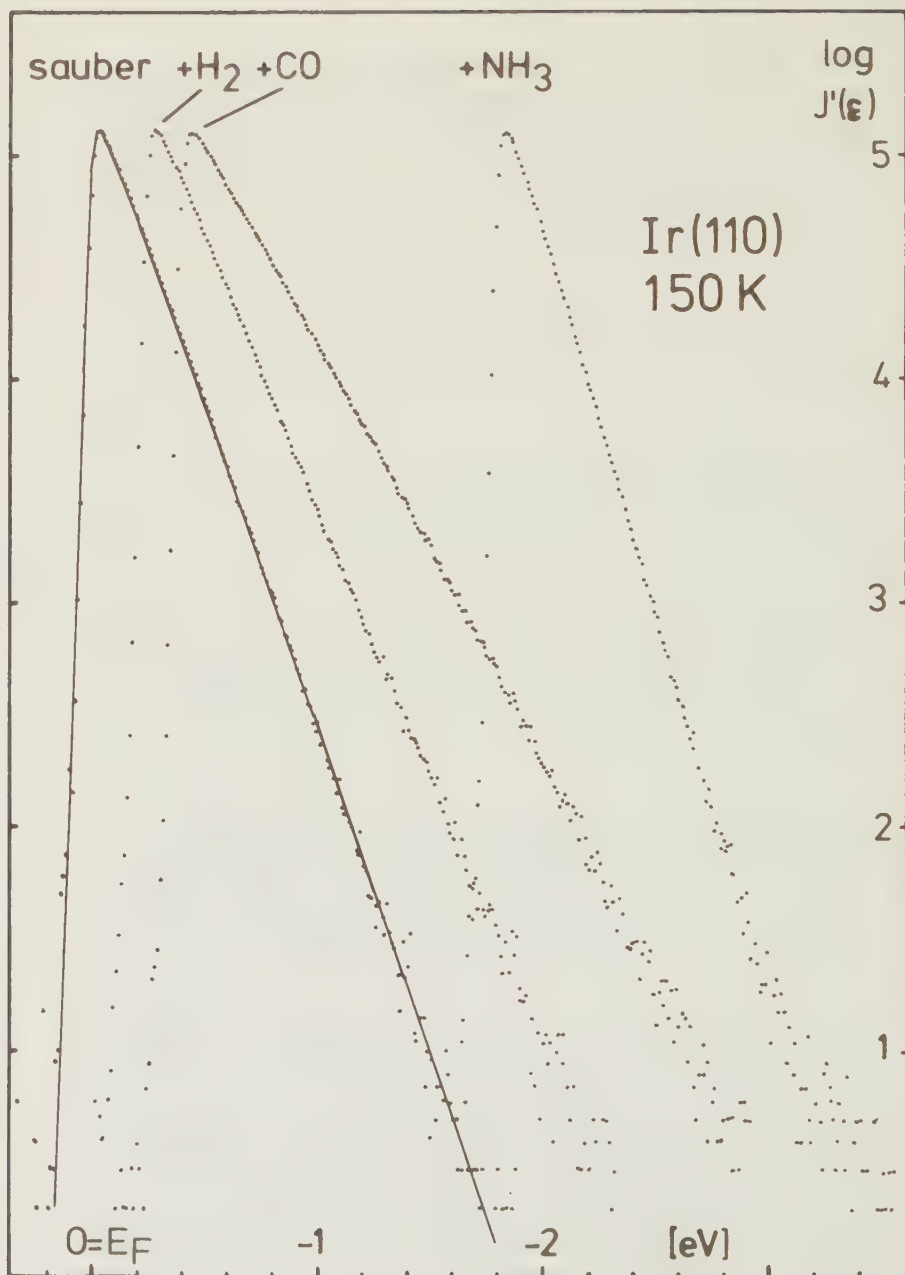


Abb. 4.31 a Die logarithmischen TED-Kurven für die saubere und bedeckte Ir(110)-Fläche bei 150 K

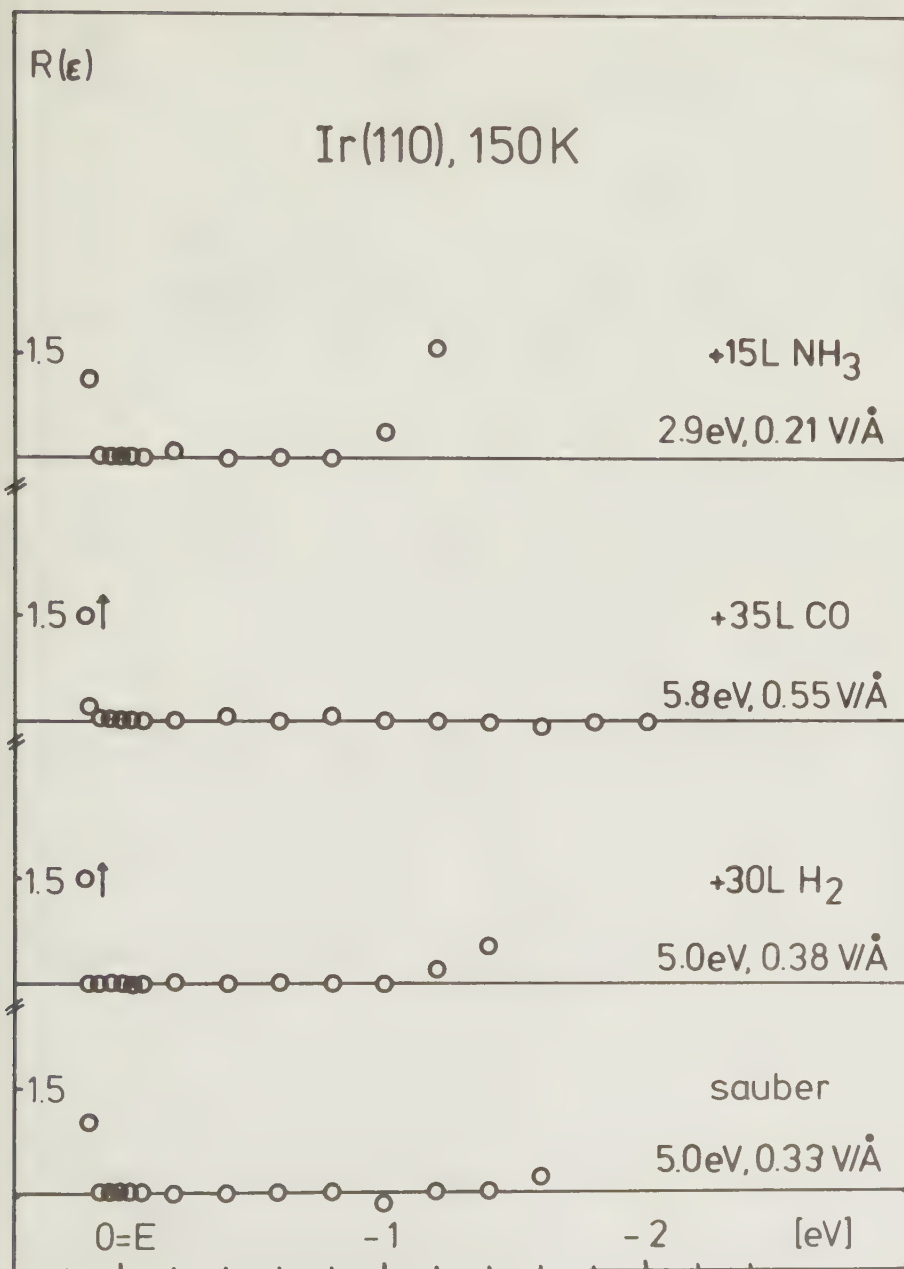


Abb. 4.31 b Die $R(\epsilon)$ -Kurven für die saubere und bedeckte Ir(110)-Fläche bei 150 K



Abb. 4.32 a Die logarithmischen TED-Kurven für die saubere und bedeckte Ir(110)-Fläche bei 293 K

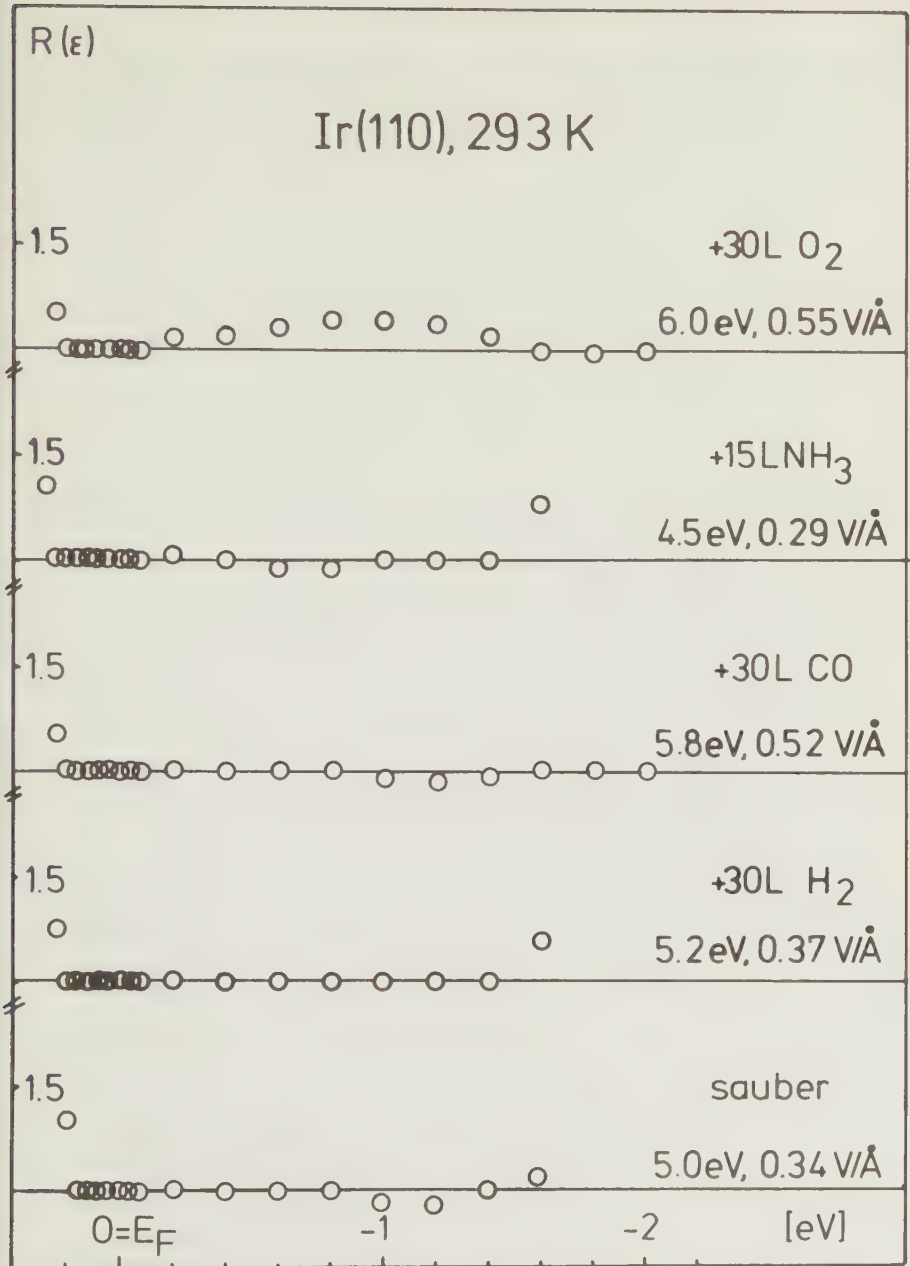


Abb. 4.32 b Die $R(E)$ -Kurven für die saubere und bedeckte Ir(110)-Fläche bei 293 K

nen von Chemisorptionsniveaus und deren energetische Lage nahezu unabhängig von der Flächenorientierung sind. Diese Vorhersage wird in UPS-Spektren und Energieverlustmessungen bestätigt.

An den Energieverteilungskurven von Abb. 4.31 und 4.32 soll noch deren allgemeine Charakteristik und Probleme ihrer Auswertung beschrieben werden.

In diesen Spektren ist deutlich der extrem steile Anstieg am Ferminiveau und der logarithmische Abfall zu mehr negativen Energien hin zu beobachten. Der Vergleich der Spektren, die bei 150 und 293 K aufgenommen wurden, zeigt, daß die Fermikante empfindlich auf Temperatureinflüsse reagiert und daß dieses Verhalten in der Feldemission beobachtet werden kann (im Gegensatz zu den UPS-Messungen, weil dort das Auflösungsvermögen wesentlich schlechter ist). Der dominierende Einfluß der Feldstärke führt nach der CO- und O-Adsorption zu breiten ($\Delta\Phi > 0$) und nach der NH_3 -Adsorption zu schmalen ($\Delta\Phi < 0$) TED-Kurven. Weiterhin ist der dynamische Bereich von über fünf Zehnerpotenzen bei unserem Analysator in der Zählrate zu erkennen.

Die Ermittlung der Enhancementkurven (Gl. 4.24) geschieht durch den Vergleich der gemessenen Werte mit den theoretisch berechneten Energieverteilungskurven, in die die Temperatur, die Austrittsarbeit, die Feldstärke und das Auflösungsvermögen des Analysators eingehen. Dabei ergibt sich das Problem, wie man die beiden Kurven einander anpaßt: der übliche Weg verläuft über die Angleichung am steil ansteigenden Ast in der Nähe des Ferminiveaus und das Maximum der TED. Er ist auch von uns gewählt worden und die in die Spektren eingezeichneten theoretischen Kurven zeigen eine gute Übereinstimmung. Natürlich stellen die $R(\epsilon)$ -Werte nur willkürliche Einheiten dar - sie sind für $E = E_F$ auf 1,0 normiert.

Von Dionne und Rhodin ist ein anderer Weg eingeschlagen worden¹¹¹⁾: sie stellten fest, daß im Energiebereich unterhalb -1,3 eV ihre logarithmischen Kurven von verschiedenen Ir-Flächen einen geradlinigen Verlauf zeigen, der an Hand der Bandstrukturberechnungen von Andersen¹⁰⁹⁾ plausibel erscheint (für den Bereich um das Fermi-niveau wird auch keine besondere Struktur erwartet) und wählten diesen Abschnitt, um die $R(\xi)$ -Werte zu normieren. Auf diese Weise erhielten sie für alle von ihnen untersuchten Ir-Flächen - insbesondere in der Nähe des Fermi-niveaus - deutliche Abweichungen vom Verhalten des freien Elektronengases, wie sie in unserer Arbeit nicht gefunden wurden.

Wir möchten ihre Ergebnisse aus folgendem Grund anzweifeln: diese Autoren wählten zur Normierung ihrer Energieverteilungen einen Energiebereich, in dem das Auftreten von Streuelektronen und "heißen Elektronen" nicht vernachlässigt werden kann. Im Resultat führt dieser Effekt zu einem geringeren Anstieg dieses Teils der TED-Kurve und zu falschen $R(\xi)$ -Werten, wobei naturgemäß im Bereich des Fermi-niveaus die Fehler am drastischsten sind.

Leider veröffentlichen sie in der genannten Arbeit nicht die Originalspektren, aber in einer früheren Arbeit¹¹⁰⁾ sind deutlich die genannten Abweichungen in den beiden Ästen der TED-Kurve zu erkennen. Darüber hinaus hat unser Analysator ein Auflösungsvermögen von 15 meV und der ihre nur von ca. 50 meV; tatsächlich vorhandene Zusatzstrukturen hätten also von uns nachgewiesen werden müssen.

Zuletzt seien noch die Energieverteilungen für die sauberen (210)- und (113)-Flächen von Iridium präsentiert: Abb.

4.33 a,b. Für die (210)-Fläche erscheint eine merkliche Ab-

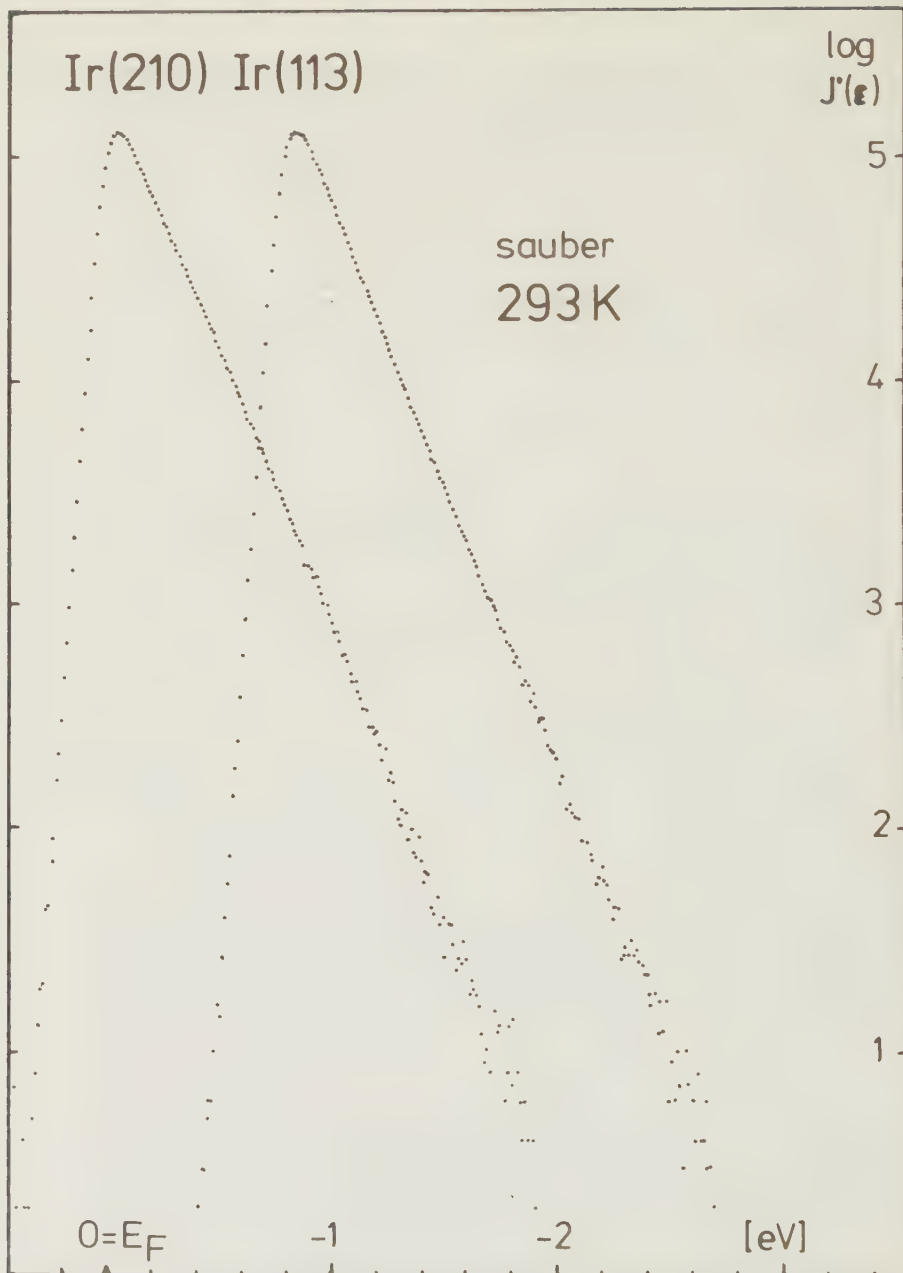


Abb. 4.33 a Die logarithmischen TED-Kurven für die sauberen Ir(210)- und Ir(113)-Flächen bei 293 K

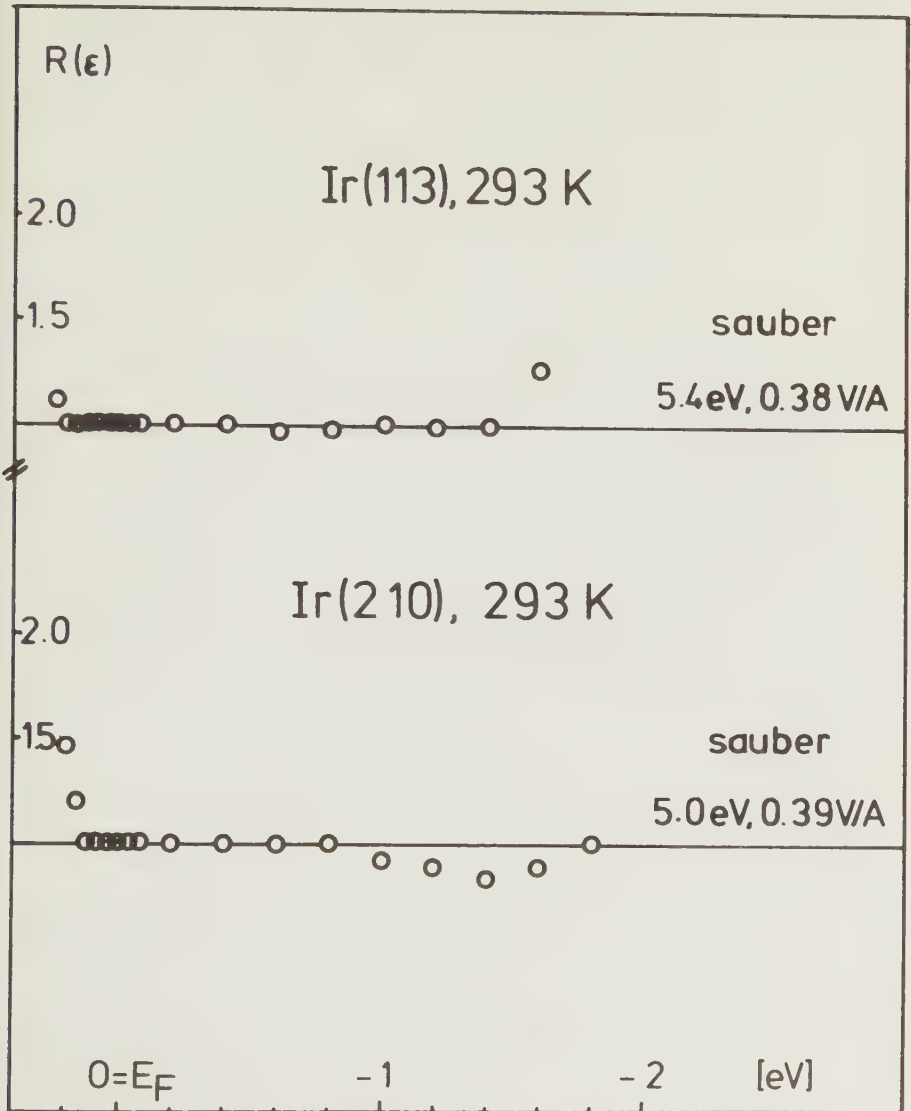


Abb. 4.33 b Die $R(\epsilon)$ -Kurven für die sauberen Ir(210)- und Ir(113)-Flächen bei 293 K

weichung vom Verhalten des freien Elektronengases während die (113)-Fläche keine markanten Strukturen in der TED erzeugt. Es sind allerdings keine Bandstrukturberechnungen für die beiden Flächen bekannt, die vom Zentrum der reziproken Einheitszelle ausgehen.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Wechselwirkung von Gasen (H_2 , O_2 , CO und NH_3) mit verschiedenen Iridiumflächen untersucht. Dazu wurde eine Feldemissionsapparatur aufgebaut, die folgende Meßmethoden ermöglichte:

- Feldionen- und Feldelektronenmikroskopie
- Registrierung von Strom-Spannungs-Kennlinien zur Untersuchung der Austrittsarbeit
- Energieanalyse feldemittierter Elektronen

a) Es gelang, elektrolytisch geätzte Ir-Spitzen mittels Felddesorption und Feldverdampfung zu präparieren und deren Oberfläche im Feldionenmikroskop mit Heliumatomen abzubilden. Bei tiefen Temperaturen wurden von (100)- und (111)-orientierten Spitzen Bilder mit atomarer Auflösung erhalten, die über den Vergleich mit stereographischen Projektionsmodellen identifiziert werden konnten. Durch Tempern bei 1200 K trat eine Facettierung der Spitzenregion auf, wobei sich insbesondere die (111)-, (100)- und (110)-Flächen und weniger die (113)- und (210)-Flächen ausbildeten. Solche Oberflächendifusionsvorgänge lassen bevorzugt die Flächen mit der größten Packungsdichte anwachsen.

b) Die Wechselwirkung von Gasen (H_2 , O_2 , CO und NH_3) mit verschiedenen Iridiumoberflächen wurde zunächst im Feldelektronenmikroskop untersucht. Dessen Abbildung von der Ir-Spitze konnte über den Vergleich mit den FIM-Aufnahmen den verschiedenen kristallographischen Ebenen zugeordnet werden. Unter Benutzung der "probe-hole"-Technik war es möglich, die (111)-, (100)-, (110)-, (210)- und (113)-Flächen auf einer Ir-Spitze separat zu untersuchen - es wurde jeweils ein Flächenausschnitt von ca. 30 Å Durchmesser erfaßt.

Entscheidend bei solchen Messungen ist die Herstellung einer sauberen Oberfläche: wir reinigten sie durch Sauer-

stoffbehandlung bei höheren Temperaturen, Glühen und Feldverdampfung.

Die Konsistenz der Methode konnte durch die Darstellung der Spitzen im Elektronenrastermikroskop (Radius = 500 Å), die Ermittlung der emittierenden Fläche und den präexponentiellen Faktor der FN-Gleichung erfolgreich geprüft werden.

Ein entscheidender Parameter zur Kennzeichnung der Polarität von Adsorptiven ist die Austrittsarbeit, die durch die Untersuchung der Feldelektronen erhalten wird. Erste, qualitative Aussagen erhielten wir durch die Beobachtung der FEM-Bilder, die sich nach der Adsorption von Gasen in charakteristischer Weise änderten. Zu quantitativen Ergebnissen kamen wir durch die Bestimmung von Strom-Spannungskennlinien des Emissionsstromes, die sich entsprechend der FN-Theorie befriedigend auswerten ließen.

Unter Zugrundelegung der absoluten Werte für die Austrittsarbeit von Nieuwenhuys u.a.³⁶⁾ bestimmten wir für die Wasserstoffadsorption eine leichte Erhöhung zwischen +0,2 und +0,4 eV für die verschiedenen Ir-Flächen. Nach der Belegung mit O₂ stieg die Austrittsarbeit um unwahrscheinlich hohe Werte an: +1,8 eV für die (110)- und sogar +2,5 eV für die (100)-Fläche. Vermutlich versagt hier das FN-Modell, weil sich oxidähnliche Strukturen ausbilden. Während die elektro-negativen Adsorptive eine Erhöhung der Austrittsarbeit bewirkten, erniedrigte sie der Ammoniak drastisch als starker Elektronendonator. Wir bestimmten -2,4 eV für die (111)-Fläche und -2,1 eV für die restlichen Spitzenregionen.

Die Temperaturabhängigkeit des Emissionsstromes gibt Aufschluß über die aktivierte Desorption von Gasen. Es wurde festgestellt, daß O₂ bis 700 K nicht in definierter Weise desorbiert - bei höheren Temperaturen setzte merkliche thermische Emission ein, welche die Feldemissionsmessung

stört. NH_3 desorbiert kontinuierlich über einen weiten Temperaturbereich von 150 bis 400 K, wobei anzunehmen ist, daß gleichzeitiger Zerfall eintritt. Entsprechende Versuche für die Systeme Ir/H_2 und Ir/CO sind bereits von Kempin⁹⁾ durchgeführt worden.

In Koadsorptionsexperimenten wurde die Reaktivität der Gase über die Verfolgung der Austrittsarbeitsänderung untersucht. Die Knallgasreaktion läuft bei Raumtemperatur auf Ir-Oberflächen schnell ab und das entstehende Wasser verläßt das Adsorbat. Bei tiefen Temperaturen ist diese Reaktion gehemmt und es spielt die Reihenfolge der Belegung eine Rolle. Allerdings kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, daß ab 200 K die Bildung von Wasser unter stationären Bedingungen abläuft.

Für die Oxidation von CO ist die Vorbelegung des Katalysators entscheidend: eine mit CO bedeckte Ir-Oberfläche verhindert die Aufnahme von O_2 bis zur Desorptionstemperatur von CO (540 K). In der umgekehrten Reihenfolge tritt die Abreaktion zu CO_2 ab 400 K ein. Es gibt Anzeichen für einen Übergangszustand.

Eine Wechselwirkung von CO und H_2 wird zwischen 150 und 300 K durch eine Vorbelegung der Ir-Spitze mit CO unterdrückt. Läßt man zuerst H_2 adsorbieren, wird dieser bei Raumtemperatur schnell durch CO verdrängt. Bei tieferen Temperaturen ist diese Reaktion gehemmt und endet bei 150 K. Desorptionsversuche lassen darauf schließen, daß dort CO und H nebeneinander auf der Oberfläche vorliegen.

c) Die Messung der Energieverteilung von feldemittierten Elektronen liefert die interessantesten Ergebnisse in der Feldemission. Hierzu wurde ein neuartiger 127° -Analysator entwickelt, der mit dem Linsensystem von Kuyatt¹⁰³⁾ und einem Channeltron gekoppelt wurde. Mit Hilfe eines Vielkanalanalysators war eine digitale und analoge Auswertung

möglich, die einen Meßbereich von ca. 3 eV unterhalb des Fermi-niveaus erschloß. Die Durchlässigkeit des Analysators wurde zu ca. 70 % abgeschätzt. Bei einer Durchlassenergie von 0,5 eV betrug das Auflösungsvermögen nach dem Kriterium von Young und Kuyatt¹⁰⁸⁾ 15 meV und der Zählbereich umfaßte mehr als fünf Zehnerpotenzen.

Der Emitter wurde mechanisch justiert und einzelne Regionen der Spitzenoberfläche durch ein elektrostatisches Quadrupolfeld auf das "probe-hole" ausgerichtet. Die Spitzenhalterung war genügend spannungsfest um Feldverdampfung durchzuführen und erlaubte zugleich eine Abkühlung bis auf 150 K.

Wie nach den Bandstrukturberechnungen von Andersen¹⁰⁹⁾ zu erwarten, zeigten die sauberen (100)- und (110)-Flächen gute Übereinstimmung mit der theoretischen Gesamtenergieverteilung des freien Elektronengases. Es sind dort unterhalb des Fermi-niveaus überwiegend Zustände von s-Elektronen vorhanden, die sich wie freie Elektronen verhalten. Außerdem deuten die Messungen auf eine Rekonstruktion der (100)-Fläche hin.

Dagegen wurde für die (111)-Richtung ein abweichendes Verhalten gefunden: bei -0,5 eV unterhalb E_F trat eine drastisch erhöhte Emission auf, die nach Andersen dem Maximum eines s-Bandes entspricht, welches dort endet. Darüber befinden sich Bänder mit d-ähnlichen Elektronen, die eine wesentlich geringere Tunnelwahrscheinlichkeit besitzen. Es wurden auch die TED-Kurven für die sauberen (113)- und (210)-Flächen aufgenommen, wobei die letztere eine schwache Zusatzstruktur zeigte - es sind jedoch keine Bandstrukturberechnungen für diese Richtungen bekannt.

Nach der Adsorption der von uns untersuchten Gase verschwand der Peak in der (111)-Richtung. Die Erklärung hierfür liegt in der Ankopplung von Adorbitalen an das s-Band: dadurch

erhält dies einen d-ähnlichen Charakter und die Tunnelwahrscheinlichkeit sinkt. In der Photoemission ist ein ähnlicher Effekt für die Emission aus d-Bändern bekannt.

Die Adsorption von CO auf die Ir(100)-Fläche ergibt bei -0,5 eV eine erhöhte Emission. Sie kommt durch Resonanztunnelung über Chemisorptionsniveaus zustande. Denn nach Modellberechnungen von Doyen¹²²⁾ spaltet bei der Überlagerung des π^*2p -Orbitals von CO mit dem d-Band von Übergangsmetallen ein Zustand ab, der bei etwa -0,2 eV liegen sollte. Warum der gleiche Effekt nicht auch auf der (110)-Fläche auftritt, kann nicht befriedigend erklärt werden.

Die Belegung von O₂ auf der (100)- und (110)-Fläche führt bei -1,0 eV zu einem Resonanzpeak, der nach entsprechenden Berechnungen von Doyen dem $2p_x$ -Zustand des adsorbierten O-Atoms zuzuschreiben ist. Dieser sollte theoretisch bei -0,6 eV liegen. Auch die Oxidation bei 550 K liefert ähnliche Ergebnisse.

Belegt man die beiden obigen Flächen mit H₂ oder NH₃ waren keine spezifischen Einflüsse auf die Energieverteilung festzustellen. Für die NH₃-Adsorption gibt es Hinweise, daß sie zu einer Rekonstruktion der (111)-Fläche führt.

Eine Schwingungsfeinstruktur konnte in den TED-Kurven für das adsorbierte CO- oder NH₃-Molekül nicht gefunden werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Feldelektronenspektroskopie in Ergänzung zur Photoemission den Nachweis von Chemisorptionsniveaus ermöglicht. Unbefriedigend bleibt jedoch der relativ kleine Meßbereich von nur wenigen eV und das oft nur sporadische Auftreten von Tunnelresonanzen, das eine systematische Untersuchung der Chemisorption erschwert.

6. Anhang

6.1 Auswertung von Fowler-Nordheim-Diagrammen

a) Nach der FN-Gleichung (Gl. 3.11) folgt für die Steigung:

$$m = \frac{\Delta \log I/V^2}{\Delta 1/V} \quad \text{und hier explizit: } m_s = -2,1081 \cdot 10^4$$

$$m_b = -2,3697 \cdot 10^4$$

Das Verhältnis der Austrittsarbeiten vor und nach der Adsorption (Gl. 3.13) beträgt:

$$\phi_b = \phi_s \left[\frac{m_b}{m_s} \right]^{2/3} = 5,7 \cdot 1,0811 \text{ eV}$$

d.h. $\Delta \phi \approx 0,45 \text{ eV}$, wenn $\phi_s = 5,7 \text{ eV}$

b) Die FN-Gleichung lautet in der allgemeinen Form:

$$\log \frac{I}{V^2} = q + m \frac{1}{V} \quad \longrightarrow \quad q = \log \frac{I}{V^2} - m \frac{1}{V}$$

$$q_s = -17,77 + 3,8 \cdot 2,1081 = -9,76$$

$$q_b = -18,42 + 3,8 \cdot 2,3697 = -9,42$$

Damit ist $\Delta q = +0,3$ ($= \Delta \log P$ von Gl. 3.14)

c) Nach Gl. 3.20 beträgt:

$$K = \frac{m}{V} \quad \text{und hier explizit} \quad K = \frac{-2,1 \cdot 10^4}{2500} = -8,4$$

Entsprechend der Abb. 3.3 von Lit. 9 folgt daraus:

$$J = 3,2 \cdot 10^{-15} \text{ A}/\text{\AA}^2 \quad \text{wobei } I = 3,8 \cdot 10^{-12} \text{ A ist.}$$

Dies ergibt: $A \approx 1000 \text{ \AA}^2$

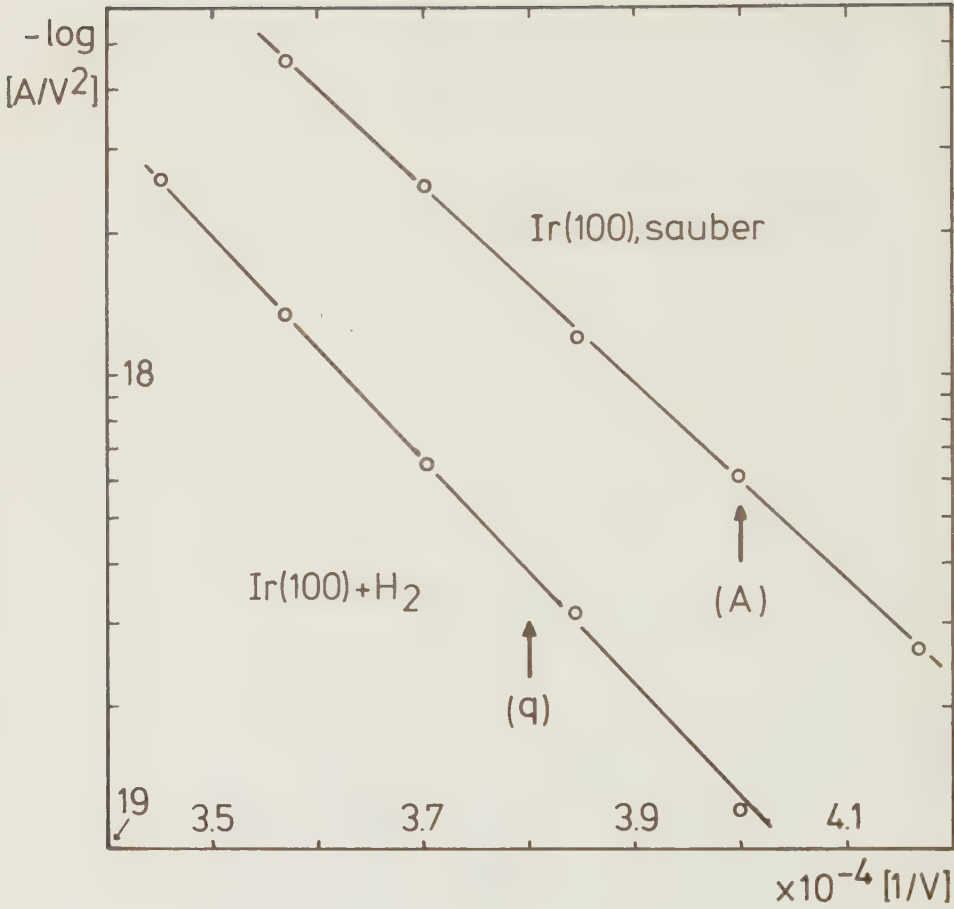
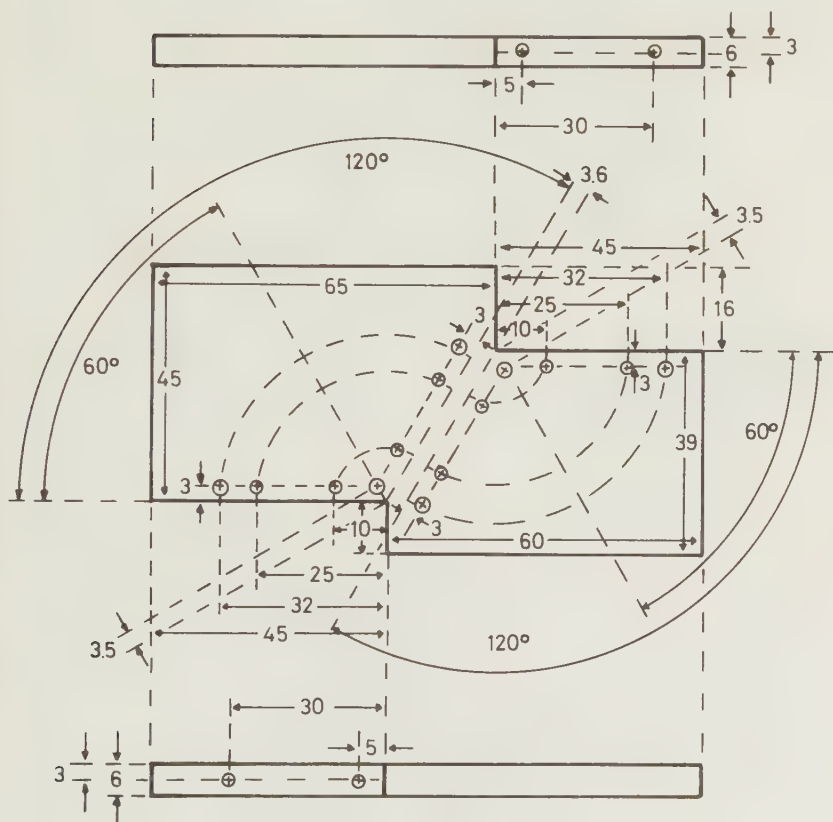


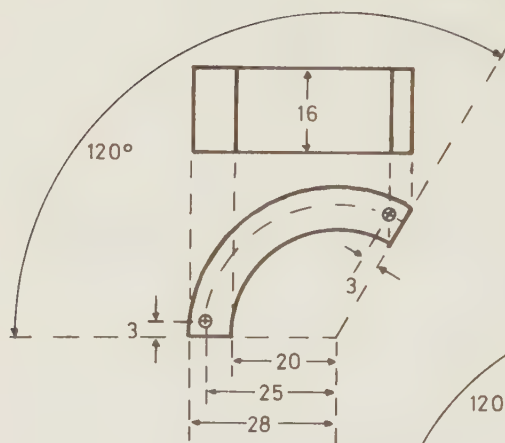
Abb. 6.1 FN-Kurven für die reine und mit H_2 bedeckte $Ir(100)$ -Fläche

6.2 Detaillierte Zeichnungen zum ^{127}O -Analysator

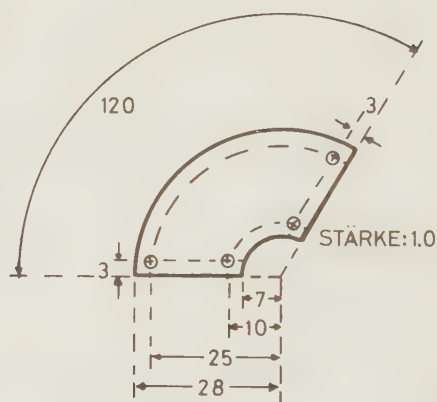
Die einzelnen Bauteile wurden aus Elektrolytkupfer gefertigt. Die Zeichen ☉ stellen die Justier- und Montagepunkte dar.



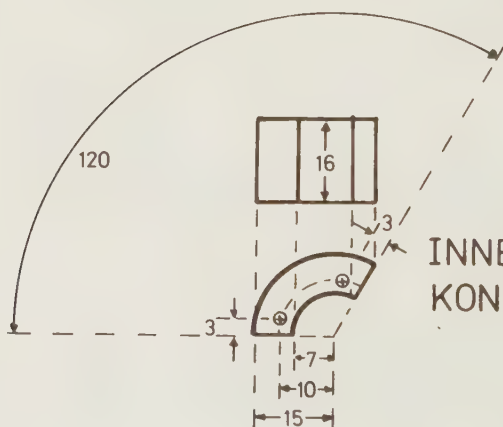
GRUNDPLATTE



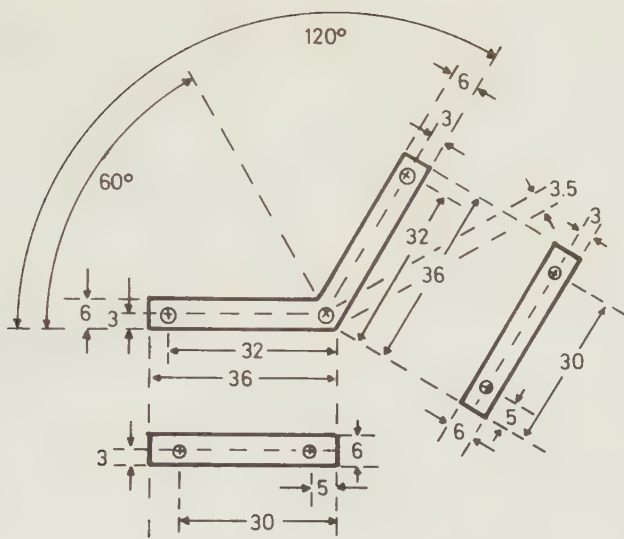
ÄUSSERER
KONDENSATOR



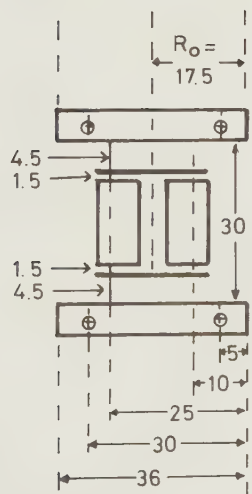
DECKPLATTE

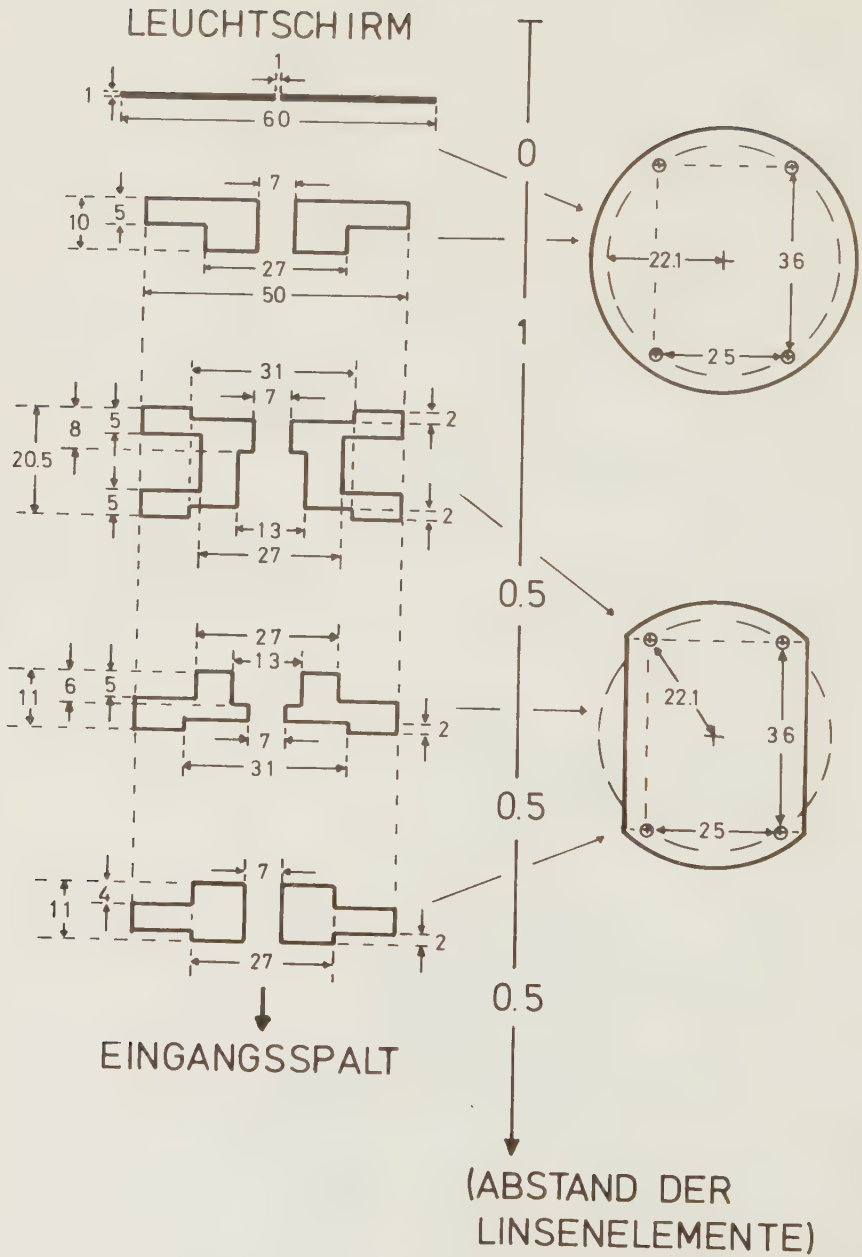


INNERER
KONDENSATOR

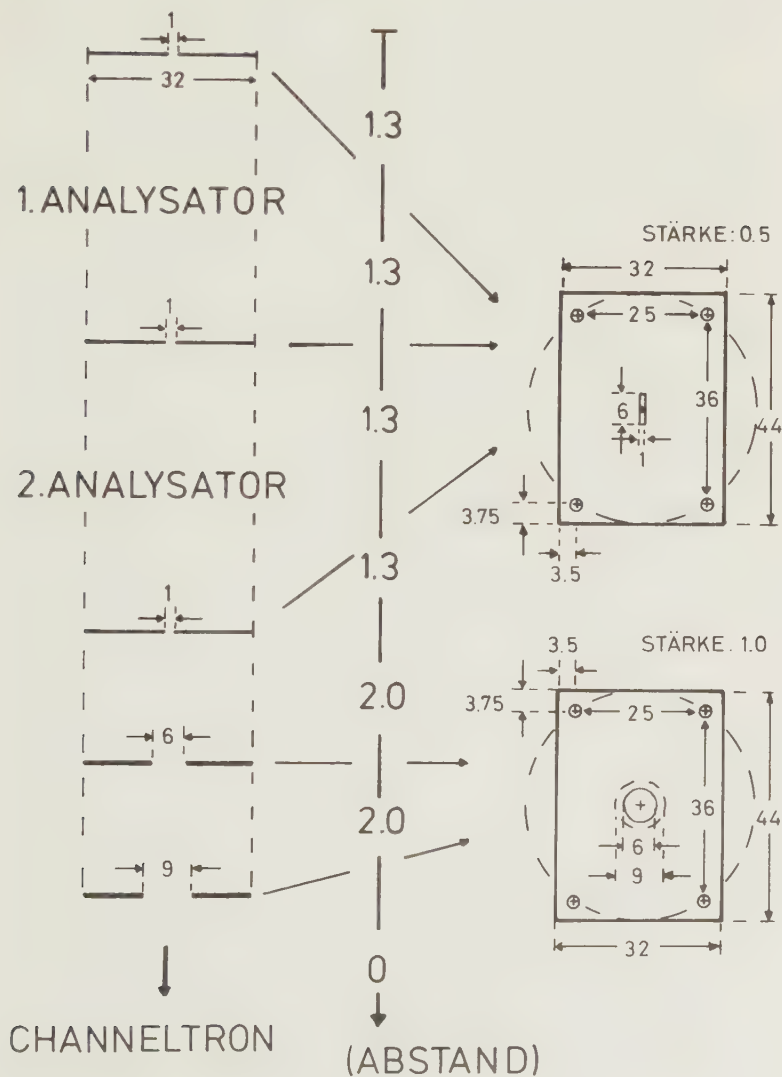


MONTAGELEISTE





EINGANGSSPALT



7. Literaturverzeichnis

- 1) E.W.Müller and T.T.Tsong, Field Ion Microscopie
(New York 1969)
- 2) K.M.Bowkett and D.A.Smith, Field-Ion Mikroskopie
(Amsterdam 1970)
- 3) R.Gomer, Field Emission and Field Ionisation
(Cambridge Mass. 1961)
- 4) R.Gomer and L.W.Swanson, J.Chem.Phys. 38, 1613 (1963)
- 5) S.S.Brenner and J.T.McKinney, Appl.Phys.Lett. 13, 29
(1962)
- 6) E.W.Müller, Naturwiss., 222 (1970)
- 7) J.A.Panitz, J.Vac.Sci.Technol. 11, 206 (1974)
- 8) T.Utsumi and N.V.Smith, Phys.Rev.Lett. 33, 1294 (1974)
- 9) H.-F.Kempin, Dissertation Uni München (1975)
- 10) Ch.Gerthsen, Physik (Berlin 1966)
- 11) H.-F.Kempin, Diplomarbeit TU Hannover (1972)
- 12) D.J.Birdsey and D.A.Smith, Surf.Sci. 23, 198 (1970)
- 13) E.W.Müller, Surf.Sci. 10, 21 (1968)
- 14) S.S.Brenner, High Temperature High Resolution Metallographie (New York 1965)
- 15) S.S.Brenner, Surf.Sci. 2, 496 (1964)
- 16) Schlosser, Heterogene Katalyse (Weinheim 1972)
- 17) Flügge, Handbuch der Physik 21, 176 (1956)
- 18) W.Schottky, Z.Phys. 14, 63 (1923)
- 19) B.S.Gossling, Phil.Mag. 1, 609 (1926)
- 20) R.A.Millikan and C.C.Lauritsen, Phys.Rev. 33, 598 (1929)
- 21) R.H.Fowler and L.Nordheim, Proc.Roy.Soc.Lond.Ser.A 119,
173 (1928)
- 22) E.W.Müller, Z.Phys. 106, 541 (1937)
- 23) Van Oostrom, Validity for the Fowler-Nordheim-Modell
for Field Electron Emission (Amsterdam 1965)
- 24) dtv-Lexikon der Physik (München 1969)
- 25) K.Klapper, Diplomarbeit Uni München (1974)
- 26) W.P.Dyke and J.K.Trolan, Phys.Rev. 89, 799 (1953)
- 27) D.Menzel and R.Gomer, J.Chem.Phys. 41, 3311 (1964)

- 28) B.E.Nieuwenhuys, D.Th.Meijer and W.M.H.Sachtler, Surf.Sci. 40, 125 (1973)
- 29) M.Drechsler and E.Henkel, Z.angew.Phys. 6, 341 (1954)
- 30) E.W.Müller, Z.Phys. 100, 261 (1943)
- 31) K.Christmann and G.Ertl, Z.Naturf. 28a, 1144 (1973)
- 32) R.Vanselow, Phys.Stat.Sol.21, 69 (1967)
- 33) M.Pichaud, A.Müller and M Drechsler, Surf.Sci. 26, 14 (1971)
- 34) L.W.Swanson, L.L.Crouser and F.M.Charbonnier, Phys.Rev. 151, 327 (1966)
- 35) J.R.Arthur and R.S.Hansen, J.Chem.Phys. 36, 2062 (1962)
- 36) B.E.Nieuwenhuys, D.Th.Meijer and W.M.H.Sachtler, Surf.Sci. 40, 125 (1973)
- 37) G.Ertl and J.Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, (Weinheim 1974)
- 38) G.Bergeret, M.Abon, B.Tardy and S.J.Teichner, J.Vac.Sci.Technol. 11, 1193 (1974)
- 39) W.Strayer, M.Machie and W.Swanson, Surf.Sci. 34, 225 (1973)
- 40) E.Y.Zandberg and A.Y.Tontegode, Sov.Phys.Sol.Stat. 12, 878 (1970)
- 41) H.Conrad, G.Ertl and E.E.Latta, Surf.Sci 41, 435 (1974)
- 42) K.Christmann, O.Schober, G.Ertl and M.Neumann, J.Chem.Phys. 60, 4528 (1974)
- 43) T.Engel and R.Gomer, J.Chem.Phys. 52, 1832 (1970)
- 44) R.Maley, Rev.Sci.Instr. 44, 1097 (1973)
- 45) V.P.Ivanov, G.R.Boreskov, V.T.Savchenko, W.F.Egelhoff and W.H.Weinberg, Surf.Sci. 61, 207 (1976)
- 46) A.Melmed, J.Appl.Phys. 36, 3691 (1965)
- 47) J.Politzer and T.E.Feuchtwang, Surf.Sci. 19, 443 (1970)
- 48) R.D.Young and H.E.Clark, Phys.Rev.Lett. 17, 351 (1966)
- 49) K.Kraemer and D.Menzel, Ber.Bunsenges. 78, 591 (1974)
- 50) B.E.Nieuwenhuys, D.J.Hagen, G.Rovida and G.A.Somorjai, Surf.Sci. 59, 155 (1976)
- 51) R.A.Zhadan, G.R.Boreskov, A.I.Boronin, W.F.Egelhoff and W.H.Weinberg, Surf.Sci. 61, 25 (1976)

- 52) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen
(Berlin 1950)
- 53) S.Hellwig and J.H.Block, Surf.Sci. 29, 523 (1972)
- 54) P.R.Norton, J.Cat. 36, 211 (1975)
- 55) F.P.Netzer and G.Kneringer, Surf.Sci. 51, 526 (1975)
- 56) J.Küppers and A.Plagge, J.Vac.Sci.Technol. 13,
259 (1976)
- 57) A.Plagge, Dissertation Uni München (in Vorbereitung)
- 58) P.A.Zhadan, G.R.Boreskov, W.F.Egelhoff and W.H.Weinberg,
Surf.Sci. 61, 377 (1976)
- 59) Fieser und Fieser, Organische Chemie (Weinheim 1965)
- 60) H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers and E.E.Latta,
Proc.4th Int.Congress of Cat. (London 1976)
- 61) H.Conrad, Dissertation Uni München (1976)
- 62) K.Kraemer and D.Menzel, Ber.Bunsenges. 79, 649 (1975)
- 63) J.E.Henderson and R.E.Badgley, Phys.Rev. 38, 540 (1931)
- 64) R.K.Dahlstrom, K.V.Mackenzie and J.E.Henderson,
Phys.Rev. 48, 484 (1934)
- 65) E.W.Müller, Z.Phys. 102, 734 (1936)
- 66) R.D.Young and E.W.Müller, Phys.Rev. 113, 115 (1959)
- 67) R.D.Young, Phys.Rev. 113, 110 (1959)
- 68) L.W.Swanson and A.E.Bell, Adv.Electron Phys. 32,
193 (1973)
- 69) J.W.Gadzuk and E.W.Plummer, Rev.Mod.Phys. 45, 487 (1973)
- 70) H.J.Schönfeldt, H.Koster und G.Zuther, Exp.Tech.Phys.
24, 99 (1976)
- 71) R.Stratton, Phys.Rev. 135, A 794 (1964)
- 72) J.W.Gadzuk, Phys.Rev. 182, 416 (1969)
- 73) B.A.Politzer and P.H.Cutler, Mat.Res. 5, 703 (1970)
- 74) H.D.Hagstrom, Phys.Rev. 150, 495 (1966)
- 75) R.D.B.Wittcutt and Blott, Phys.Rev.Lett. 23, 639 (1969)
- 76) L.W.Swanson and L.C.Crouser, Phys.Rev.Lett. 19,
1179 (1967)
- 77) B.F.Lewis and T.E.Fischer, Surf.Sci. 41, 371 (1974)
- 78) W.P.Shepherd and W.T.Peria, Surf.Sci. 38, 461 (1973)
- 79) L.W.Swanson and L.C.Crouser, Phys.Rev. 163, 622 (1967)

- 80) E.W.Plummer and J.W.Gadzuk, Phys.Rev.Lett 25,
1493 (1970)
- 81) F.Forstmann, Z.Phys. 235, 69 (1970)
- 82) B.J.Waclawski and E.W.Plummer, Phys.Rev.Lett. 28,
783 (1972)
- 83) C.J.Todd and T.N.Rhodin, Surf.Sci. 36, 353 (1973)
- 84) D.R.Penn and E.W.Plummer, Phys.Rev.B 9 1216 (1974)
- 85) D.R.Penn, Phys.Rev.B 14, 849 (1976)
- 86) C.B.Duke and M.E.Alferieff, J.Chem.Phys. 46, 923 (1967)
- 87) T.A.Delchar and G.Ehrlich, J.Chem.Phys. 42, 2686 (1965)
- 88) J.W.Gadzuk, Phys.Rev.B 1, 2110 (1970)
- 89) E.W.Plummer, J.W.Gadzuk and R.D.Young, Sol.Stat.Comm.
7, 487 (1969)
- 90) E.W.Plummer and R.D.Young, Phys.Rev.B 1, 2088 (1970)
- 91) J.A.Simpson and C.E.Kuyatt, J.Appl.Phys. 37,
3805 (1966)
- 92) C.Lea and R.Gomer, J.Chem.Phys. 25, 804 (1970)
- 93) L.W.Swanson and L.C.Crouser, Surf.Sci. 23, 1 (1970)
- 94) W.Schütt, H.Köster and G.Zuther, Surf.Sci. 45,
163 (1974)
- 95) D.J.Flood, J.Chem.Phys. 52, 1355 (1970)
- 96) E.W.Plummer and A.E.Bell, J.Vac.Sci.Technol. 9,
583 (1972)
- 97) R.Liu, G.Ehrlich and R.S.Polizzotti,
J.Vac.Sci.Technol. 11, 276 (1974)
- 98) G.Regenfuß, Z.Phys. 269, 259 (1974)
- 99) C.Lea and R.Gomer, J.Chem.Phys. 54, 3349 (1971)
- 100) A.M.Russel, Rev.Sci.Instr. 33, 1324 (1962)
- 101) J.A.Simpson, Rev.Sci.Instr. 32, 1283 (1961)
- 102) C.J.Workowski and J.J.Czyzewski, Acta Phys.Pol.A
39, 523 (1971)
- 103) C.E.Kuyatt and E.W.Plummer, Rev.Sci.Instr. 43,
108 (1972)
- 104) A.L.Hughes and V.Sojansky, Phys.Rev. 34, 284 (1929)
- 105) G.Tomberger, Diplomarbeit bzw. Dissertation
Uni Freiburg (ca. 1965)
- 106) Chr.Todd, Thesis Cornell Univ. Ithaca (1971)

- 107) T.Engel and R.Gomer, J.Chem.Phys. 50, 2428 (1969)
- 108) R.D.Young and C.E.Kuyatt, Rev.Sci.Instr. 36,
1477 (1968)
- 109) O.K.Andersen, Phys.Rev.B 2, 883 (1970)
- 110) N.J.Dionne and T.N.Rhodin, Phys.Rev.Lett. 32,
1311 (1974)
- 111) N.J.Dionne and T.N.Rhodin, Phys.Rev.B 14, 322 (1976)
- 112) N.V.Smith, Phys.Rev.B 9, 1365 (1974)
- 113) S.Kowalczyk, L.Ley, R.Pollak and D.A.Shirley,
Phys.Lett 41 A, 455 (1972)
- 114) J.Koch, Dissertation TU Hannover (1972)
- 115) F.Boszo, G.Ertl, M.Grunze and M.Weiss,
J.Cat. 49, 18 (1977)
- 116) F.Boszo, G.Ertl and M.Weiss, Appl.Surf.Sci.
(in Vorbereitung)
- 117) A.A.Holscher, Thesis Leiden Univ. (1967)
- 118) G.Bergeret, M.Abon, B.Tardy and S.J.Teichner,
Sec.Coll.Int.De Phys. et Chim. des Surf., Brest (1975)
- 119) J.Küppers, H.Conrad, G.Ertl and E.E.Latta,
Jap.J.Appl.Phys. 2, 225 (1974)
- 120) H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers and E.E.Latta,
Surf.Sci. 57, 475 (1976)
- 121) R.Haydock and M.J.Kelly, Surf.Sci. 38, 139 (1973)
- 122) G.Doyen, Dissertation Uni München (1975)
- 123) H.Conrad, G.Ertl, H.Knözinger, J.Küppers and E.E.Latta,
Chem.Phys.Lett. 42, 115 (1976)
- 124) A.Schweig and W.Thiel, J.Electron Spectr. 3, 27 (1974)
- 125) G.Broden and T.N.Rhodin, Sol.Stat.Comm. 18, 105 (1976)
- 126) A.Ignatiev, A.V.Jones and T.N.Rhodin,
Surf.Sci. 30, 573 (1972)
- 127) P.L.Young and R.Gomer, J.Chem.Phys. 61, 4955 (1975)
- 128) J.C.Fuggle, T.E.Madey, M.Steinkilberg and D.Menzel,
Surf.Sci. 52, 521 (1975)
- 129) H.Conrad, J.Küppers, F.Nitschke and A.Plagge,
(in Vorbereitung)
- 130) H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers and E.E.Latta,
Surf.Sci. 58, 578 (1976)

- 131) D.M.Newns, Phys.Rev. 178, 1123 (1969)
- 132) C.Caroli,D.Lederer and D.Saint James, Surf.Sci. 33,
228 (1972)
- 133) C.E.Kuyatt and J.A.Simpson, Rev.Sci.Instr. 38,
103 (1967)
- 134) H.Michel, Dissertation Uni München (in Vorbereitung)

Lebenslauf

- 4.11.47 geboren in Epe/Westfalen als Sohn des Kriminal-
hauptkommissars Erwin Klapper und seiner Frau
Gertrud Klapper geb. Krömer
- 1954 - 58 Grundschule in Gronau
- 1958 - 66 Besuch des mathem.-naturwiss. Werner-Von-Siemens-
Gymnasiums in Gronau
- 2.11.66 Reifeprüfung am Werner-Von-Siemens-Gymnasium
- 1967 - 68 Dienst als Zeitsoldat für zwei Jahre bei der
Bundeswehr
- SS 69 Immatrikulation an der Universität München,
Fachrichtung Chemie
- 25.3.71 Diplomvorprüfung an der Universität München
- 7.6.73 Mündliche Diplomhauptprüfung an der Universität
München
- Juli 73 Beginn der Diplomarbeit bei Prof.Dr.G.Ertl am
Physikalisch-Chemischen Institut der Universität
München
- April 74 Beginn der Arbeit zu einer Dissertation unter
der Leitung von Prof.Dr.G.Ertl am Physikalisch-
Chemischen Institut der Universität München

